PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14 — 15. Juli 1930 — Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1930. — 31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

G. Kortüm, Die Dispersion der optischen Drehung amorpher Systeme. Mit Tafel XII. S. 641.

Bericht über Vorträge und Diskussionen gehalten an der Versammlung der Faraday Society in London (25.–26. April 1930). Von E. Bretscher.

G. Temple, Die wellenmechanische Behandlung der optischen Aktivität und der optisch aktiven Moleküle. S. 671.

R. de Mallemann, Molekulare Theorien und optische Aktivität. S. 672.

W. Kuhn, Die physikalische Deutung des optischen Drehvermögens. S. 674.

K. L. Wolf, Das Prinzip der freien Drehbarkeit von optisch-aktiven Molekülen. S. 676.

H. G. Rule, Die Einwirkung polarer Substituenden auf das optische Drehvermögen organischer Verbindungen. S. 677.

M. Betti, Optisches Drehungsvermögen und chemische Konstitution. S. 679.

R. Descamps, Methode zur Messung des optischen Drehvermögens im Ultraviolett. S. 679.

Th. M. Lowry u. G. Owen, Bemerkungen zur Berechnung der Dispersionsgleichung. S. 679.

A. Cotton, Die Existenz razemischer Verbindungen in Lösungen und die Anwendung des Zirkulardichroismus zur Herstellung aktiver Verbindungen. S. 680.

E. Darmois, Salzeffekt und optisches Drehvermögen. S. 681.

G. Bruhat, Absorption und Rotationsdispersion von Weinsäurelösungen. S. 681.

P. C. Austin, Rotationsdispersion der Weinsäure und ihrer Derivate. S. 682.

R. Lucas, Über die Ursache der Änderung des Drehvermögens eines aktiven Körpers. S. 683.

G. Owen, Einfluß der Konzentration auf die Konstanten der Rotationsdispersionsgleichung des Kamphers in Aethylalkohol. S. 684.

W. H. Mills, Molekulare Dissymmetrie. S. 684.

J. Kenyon, Beziehung zwischen Drehvermögen der Glieder homologer Reihen. S. 686.

J. Read, Optische Superposition. S. 686.

Originalmitteilungen:

F. Rother und W. M. Cohn, Neue Untersuchungen über die blaugraue Brennfleckstrahlung der Lilienfeld-Röntgenröhre. Mit Tafel XIII. S. 687.

R. Seeliger u. H. Wulfhekel, Studien über den Mechanismus des Lichtbogens. III. Über Bogenentladungen bei tiefen Drucken. S. 691.

W. Gerlach, Über die Ramanbanden des Wassers. Mit Tafel XIV—XVIII. S. 695.

E. H. L. Meyer, Über die Ramanbanden des Wassers. Mit Tafel XIX. S. 699.

P. Guillery, Über die Dispersion einiger organischer Flüssigkeiten im Ultravioletten. S. 700.

Besprechungen:

W. Peddie, Molecular magnetism. S. 710.

Handbuch der allgemeinen Chemie (Ostwald-Walden-Drucker). VI. F. Ephraim, Chemische Valenz- und Bindungslehre. S. 711.

G. Berndt, Grundlagen und Geräte technischer Längenmessungen. S. 711.

Handbuch der Experimentalphysik. Von W. Wien, F. Harms u. H. Lenz. IX, 1 S. 712.

Personalien. S. 712.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Dispersion der optischen Drehung amorpher Systeme.

Von G. Kortüm.

Mit Tafel XII.

Inhaltsübersicht.

I. Rationelle Theorien der optischen Aktivität und ihre experimentelle Prüfung.
   A. Theorie nach Drude.
   B. Neuere Theorien.
II. Empirische Ordnungsversuche.
   1. Unterscheidung von „normaler" und „anomaler" Rotationsdispersion nach Tschugaeff.
   2. Unterscheidung von „einfacher" und „komplexer" Rotationsdispersion nach Lowry.
   3. Die Herkunft anomaler Rotationsdispersion außerhalb von Absorptionsgebieten.
   4. Rein empirische Kennzeichen von Rotationsdispersionskurven.
III. Meßmethodik im Ultraviolett.
   A. Allgemeines über Fehlerquellen in optischen Anordnungen.
   B. Photographische Methoden.
   C. Lichtelektrische Methode.
IV. Literatur.

Die Entdeckung der Rotationsdispersion (R.D.) ging derjenigen der optischen Aktivität zeitlich voran. Denn Biot wurde zu der Erkenntnis des Drehungsvermögens organischer Substanzen geführt durch eine Beobachtung von Arago, daß beim Einschalten einer Quarzplatte zwischen zwei Nicols Farben auftraten, die sich aus der verschieden starken Drehung der Polarisationsebene des Lichtes für die einzelnen Wellenlängen erklären. Obwohl schon Biot (16, 18) selbst wiederholt auf die Wichtigkeit von Dispersionsmessungen der optischen Drehung hingewiesen hat, blieben die Drehungsmessungen bis in die neueste Zeit fast immer auf die *D*-Linie des Natriums beschränkt und erst langsam wurde die Bedeutung erkannt, welche die R.D. für die Aufklärung des Molekülbaues besitzt. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß lange Zeit nur empirische Beziehungen für die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge existierten und

erst Drude 80 Jahre nach der Aufstellung der Biotschen Formel $[\alpha] = k/\lambda^2$ ein Gesetz fand, welches einen rationellen Zusammenhang zwischen dem Drehungsvermögen und anderen physikalischen Eigenschaften des Moleküls herstellte.

Diese Entwicklung der Dinge brachte es mit sich, daß das gesamte Gebiet der optischen Aktivität mit seinem ungeheuren Material an Messungen auch heute noch ziemlich verworren erscheint; die Messungen sind ja auch in ganz verschiedener Absicht, teils zur Identifizierung organischer Verbindungen, teils zur Aufklärung stereochemischer Fragen, teils zur Erforschung der Abhängigkeit der Drehung von Wellenlänge, Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel und Konstitution unternommen worden. Ähnliches gilt für die R.D. im besonderen. Der vorliegende Bericht soll daher der Aufgabe dienen, einen Überblick über die Entwicklung dieses Gebietes und eine kritische Zusammenfassung der Meßergebnisse vom Standpunkt ihrer Wertung für physikalische Zusammenhänge zu geben. Wir stellen daher die physikalischen Theorien der optischen Aktivität voran (I), wenn auch in ihnen oft nur gewisse Minimalbedingungen erscheinen, welche für das Auftreten optischer Aktivität maßgebend sind. Anschließend geben wir einen Überblick über die wichtigsten, von einzelnen Forschern bevorzugten empirischen und halbempirischen Ordnungsversuche der Tatsachen, weil in diesen Arbeiten eine Menge Material enthalten ist, das zur Prüfung und Weiterbildung der rationellen Theorien äußerst wertvoll zu werden verspricht (II). Schließlich wird die Meßmethodik der R.D. im Ultravioletten kurz zusammenfassend geschildert, z. T. deshalb, weil die betr. Literatur in anderen neueren Übersichten meist nur sehr kurz und daher auch nur wenig vollständig berücksichtigt wurde (III)[1]).

I. Rationelle Theorien der optischen Aktivität und ihre experimentelle Prüfung.

A. Theorie nach Drude.

Für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in isotropen materiellen Körpern gelten die Maxwellschen Gleichungen für Dielektrika. Sie ergeben die bekannte Beziehung

$$\varepsilon = n^2, \tag{1}$$

wobei ε die elektrostatisch gemessene Dielektrizitätskonstante, n den Brechungsindex bezeichnet. Diese Gleichung ist für einen großen Wellenlängenbereich erfüllt, versagt aber bei Wechselfeldern hoher Frequenz, wie sie in den Lichtwellen vorliegen, da hier n von der Wellenlänge abhängig wird. Die Abhängigkeit rührt nach den Vorstellungen der Elektronentheorie davon her, daß die in der Materie vorhandenen Ionen und Elektronen durch die Lichtwelle zum Mitschwingen angeregt werden und so durch ihre Bewegung das elektromagnetische Feld bestimmen. Diese Anschauungen wurden zuerst von Lorentz (66), Planck (90) und Drude (36, 37) entwickelt und führten zu einer vollständigen Theorie der Dispersionserscheinungen. Man denkt sich einen Körper aus schwingungsfähigen Gebilden (Molekülen) aufgebaut, deren Dimensionen und Abstände klein sein sollen gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes und deren jedes eine gewisse Anzahl Resonatoren trägt. Je nachdem man die Schwingungen dieser Resonatoren als unabhängig voneinander oder als gegenseitig gekoppelt annimmt, kommt man zu einer Darstellung der Dispersion bzw. der optischen Aktivität.

Die Änderung des elektromagnetischen Feldes der Lichtwelle durch Einwirkung schwingender Teilchen beruht auf der sog. Polarisation der Moleküle, die unter dem Einfluß des Feldes zu Dipolen verzerrt werden, wobei die Polarisation eines einzelnen Moleküls $p = e \cdot x =$ Ladung Abstand ist. Bezeichnet $\mathfrak{D}$ die Feldstärke im Vakuum, $\mathfrak{E}$ dieselbe innerhalb des Mediums und N die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, so ist

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi N p \tag{2}$$

und da $\frac{\mathfrak{D}}{\mathfrak{E}}$ laut Definition gleich ε, so wird

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N p}{\mathfrak{E}} = n^2. \tag{3}$$

Um p in Abhängigkeit von der Frequenz des einfallenden Lichtes auszudrücken, muß man von der Tatsache ausgehen, daß der Brechungsindex unabhängig von der Stärke des Lichtes, also von der Amplitude der Schwingung ist. Es muß sich also um erzwungene quasielastische Schwingungen handeln, deren Differentialgleichung in allgemeinster Form lautet:

$$m\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + r e^2 \frac{\partial x}{\partial t} + \frac{m}{4\pi^2 \nu_h^2} \cdot x = e \cdot E_x = e \cdot E_{0x} \cdot e^{i 2\pi \nu t}. \tag{4}$$

Der erste Summand stellt die Trägheitskraft dar, der zweite die Dämpfung, die proportional der Geschwindigkeit gesetzt ist, der dritte die rücktreibende Kraft und $e \cdot E_x$ die gesamte, von außen wirkende Kraft der Lichtwelle. Die Lösung der Gleichung lautet:

$$x = \frac{e \cdot E_{0x} \cdot e^{i 2\pi \nu t}}{2\pi m \left[2\pi (\nu_h^2 - \nu^2) + \frac{r e^2}{m} \cdot i \nu \right]}, \tag{5}$$

1) Anmerkung bei der Korrektur: Eine Zusammenstellung der photographischen Methoden hat inzwischen R. Descamps in den Trans. Farad. Soc. **1930** gegeben.

wobei ν_h die Eigenfrequenz der freien Schwingung darstellt. Setzt man diesen Wert in (3) ein und berücksichtigt man, daß ein Molekül im allgemeinen nicht nur eine, sondern h Resonatorenarten von je p_h Resonatoren besitzen wird, deren Gesamtpolarisation sich aus der Summe der Einzelpolarisationen zusammensetzt, so erhält man

$$\varepsilon = \mathfrak{n}^2 = 1 + \sum_h \frac{Ne^2}{\pi m_h} \cdot \frac{p_h}{(\nu_h^2 - \nu^2) + i 2\pi G \nu}, \quad (6)$$

wobei $G = \frac{c^2 \cdot r}{2\pi m}$ ein Maß für die Dämpfung ist. Gleichung (6) ist die allgemeine Dispersionsgleichung, wie sie Drude[1]) abgeleitet hat, allerdings ohne Berücksichtigung der „Lorentz-Lorenzschen" Kraft.

Der so definierte Brechungsindex ist komplex und bedingt daher eine Lichtabsorption. Setzt man $\mathfrak{n} = n(1 - i\varkappa)$ und zerlegt die Gleichung in den reellen und den imaginären Teil, so erhält man die Beziehungen:

$$n^2(1-\varkappa^2) = 1 + \sum_h \frac{Ne^2 p_h}{\pi m_h} \cdot \frac{(\nu_h^2 - \nu^2)}{(\nu_h^2 - \nu^2)^2 + G^2\nu^2} \quad (7)$$

$$2n^2\varkappa = \sum_h \frac{Ne^2 p_h}{\pi m_h} \cdot \frac{G\nu}{(\nu_h^2 - \nu^2) + G^2\nu^2}. \quad (8)$$

Der Absorptionsindex $\varkappa$ ist definiert durch $I = I_0 \cdot e^{-\frac{4\pi\varkappa d}{\lambda}}$; d. h. die Größe $\frac{\lambda}{4\pi\varkappa}$ mißt die Schichtdicke, innerhalb deren die Intensität I_0 auf den e-ten Teil abnimmt. $n \cdot \varkappa$ bezeichnet man als Extinktionsmodul; ist $n \sim 1$ (wie bei Gasen), so kann man $n^2 \cdot \varkappa$ anstatt $n \cdot \varkappa$ als Maß für die Absorption nehmen. Darf man $\varkappa^2$ gegen 1 vernachlässigen, so gibt (7) die Dispersion wieder[2]).

Drude hat diese Gleichungen zuerst auf asymmetrische Körper ausgedehnt, wodurch er zu entsprechenden Ausdrücken für die zirkulare Doppelbrechung und den Zirkulardichroismus gelangte. Er kam dadurch in die Lage, den als „Cottoneffekt" bezeichneten Zusammenhang zwischen Absorption und R.D. zu erklären und eine Theorie aufzustellen, die sich auch in vielen Einzelheiten mit den Erfahrungstatsachen deckt. Zur formalen Berücksichtigung der Asymmetrie führte er in die Gleichung der Lichtausbreitung (4) in optisch aktiven Körpern einen Rotationsterm ein, der sich in einer Änderung der Kraftwirkung des elektromagnetischen Feldes auf die Elektronenschwingungen äußert: die von außen wirkende Kraft der Lichtwelle wird also nicht mehr als $e \cdot E_x$, sondern als

$$e(E_x + f' \operatorname{rot}_x(\mathfrak{E})) \quad (9)$$

angesetzt. Drude sucht dieses Vorgehen durch die Annahme zu veranschaulichen, daß die Elektronen unter dem Einfluß der asymmetrischen Struktur des Moleküls nicht gerade Bahnen, sondern in bestimmtem Sinn gewundene Schraubenlinien beschreiben, wobei das Vorzeichen von f', der sog. „Aktivitätskoeffizienten" den Sinn der Schraubenwindung bestimmt. Es ergibt sich dann für die Ausbreitung einer linear polarisierten Lichtwelle in Richtung der z-Achse — im Einklang mit den Ansichten und Versuchen von Fresnel —, daß sich die lineare Welle in zwei entgegengesetzt zirkulare Wellen aufspaltet, die verschiedene Brechungsindizes n_l und n_r und verschiedene Absorptionsindizes $\varkappa_l$ und $\varkappa_r$ aufweisen. Die den Gleichungen (7) und (8) entsprechenden Formeln lauten:

a) für die zirkulare Doppelbrechung

$$n_l - n_r = \sum_h \frac{Ne^2 p_h}{\pi m_h} \cdot \frac{4\pi f'}{c} \cdot \frac{\nu(\nu_h^2 - \nu^2)}{(\nu_h^2 - \nu^2)^2 + G^2\nu^2}, \quad (10)$$

b) für den Zirkulardichroismus

$$n_l\varkappa_l - n_r\varkappa_r = \sum_h \frac{Ne^2 p_h}{\pi m_h} \cdot \frac{4\pi f'}{c} \cdot \frac{G\nu^2}{(\nu_h^2 - \nu^2) + G^2\nu^2}. \quad (11)$$

Aus der zirkularen Doppelbrechung errechnet sich das optische Drehungsvermögen nach der schon von Fresnel angegebenen Formel zu

$$\alpha = \frac{\pi d}{\lambda}(n_l - n_r), \quad (12)$$

wo d die durchstrahlte Schichtdicke angibt. Positive Werte von α entsprechen einer Rechtsdrehung. Der Zirkulardichroismus äußert sich darin, daß die Amplitude der rechts-zirkularen Welle im Verhältnis $e^{-\frac{2\pi\varkappa_r d}{\lambda}}$, die der links-zirkularen Welle im Verhältnis $e^{-\frac{2\pi\varkappa_l d}{\lambda}}$ abnimmt, so daß sich die austretenden Wellen nicht mehr zu einer linearen, sondern zu einer elliptischen Welle zusammensetzen, deren Elliptizität sich leicht aus dem Verhältnis der Halbachsen zu

$$\operatorname{tang}\varphi = \frac{1 - e^{-\frac{2\pi(\varkappa_l - \varkappa_r)d}{\lambda}}}{1 + e^{-\frac{2\pi(\varkappa_l - \varkappa_r)d}{\lambda}}} \quad (13)$$

ergibt. Wenn der Ausdruck $\frac{2\pi(\varkappa_l - \varkappa_r)d}{\lambda}$ klein ist, so ist auch der Winkel φ klein, und man kann (13) in eine Reihe entwickeln. Indem man die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt, kommt man zu einer der Gleichung (12) analogen Formel für die

1) Die Formel bei Drude (37, Seite 368) ergibt sich leicht durch Umrechnung.

2) Über die experimentelle Bestätigung dieser Formel vgl. z. B. K. L. Wolf u. K. F. Herzfeld, Absorption und Dispersion (11).

Elliptizität:

$$\varphi = \frac{\pi d}{\lambda}(n_l \varkappa_l - n_r \varkappa_r). \qquad (14)$$

In den Gleichungen (12) und (14) sind die Klammerausdrücke sehr kleine Differenzen; da aber auch λ im Gebiete des sichtbaren und ultravioletten Spektrums klein ist, so werden α und φ zu meßbaren Größen. Im Gebiete sehr langer Wellen werden gleich große zirkulare Doppelbrechungen nur entsprechend kleinere Drehungswerte hervorbringen können.

Unter der Voraussetzung, daß im Molekül nur eine aktive Elektronengattung vorhanden ist, daß also die Gleichungen (10) und (11) sich durch je einen einzigen Term darstellen lassen, kommt man zu der Beziehung

$$\frac{\alpha}{\varphi} = \frac{\nu_k^2 - \nu^2}{G \cdot \nu}, \qquad (15)$$

die einen Ausdruck für die Regel von Natanson (83) darstellt: Da G seiner Natur nach eine positive Größe ist, hängt das Vorzeichen von $\frac{\alpha}{\varphi}$ nur von der Wellenlänge ab in dem Sinne, daß auf der langwelligen Seite einer Bande die am stärksten absorbierte zirkulare Welle auch den größeren Brechungsindex hat; auf der kurzwelligen Seite ist es umgekehrt. Wird also etwa links-zirkulares Licht stärker absorbiert als rechts-zirkulares, so wird der Körper auf der langwelligen Seite der Bande Rechtsdrehung, auf der

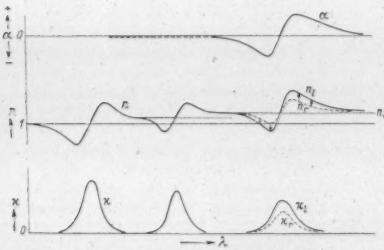


Fig. 1. Schematischer Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient, Brechungsindex und Drehungsvermögen.

kurzwelligen Linksdrehung zeigen, eine Regel, die sich in der Erfahrung allgemein bestätigt hat (23, 84). Die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Absorptionskoeffizient, Brechungsindex und Drehung in Abhängigkeit von der Wellenlänge gehen aus der schematischen Fig. 1 hervor. Zur Verdeutlichung der Formeln (7) und (8) sind links zwei Absorptionsgebiete ohne Zirkulardichroismus dargestellt; das rechts gezeichnete Gebiet veranschaulicht die Beziehungen (10) bis (15).

Eine weitere Gesetzmäßigkeit, die einen Anhaltspunkt nicht nur über das Vorzeichen, sondern auch über die Größe der zu erwartenden Drehung gibt, hat Bruhat (23) aus den Formeln (7) bis (11) abgeleitet, und zwar für folgende Voraussetzungen: a) daß wiederum nur je ein Term der Summen notwendig ist; b) daß die Absorption so schwach ist, daß man $\varkappa^2$ gegen n^2 vernachlässigen kann; c) daß der Beitrag der aktiven Bande zum Brechungsindex gegenüber seinem Gesamtwert verschwindet. In diesem Fall lassen sich die Gleichungen (7) bis (11) in der Form schreiben:

$$n - n_\infty = \frac{C}{2n} \cdot \frac{p}{G} \qquad (7a)$$

$$n\varkappa = \frac{C}{2n} \cdot \frac{q}{G} \qquad (8a)$$

$$n_l - n_r = \frac{D}{G} \cdot p \qquad (10a)$$

$$n_l \varkappa_l - n_r \varkappa_r = \frac{D}{G} \cdot q, \qquad (11a)$$

n_∞ bezeichnet also den Brechungsindex, den man ohne die aktive Absorptionsbande haben würde. (Vgl. Fig. 1.) Es bedeuten ferner C und D die Konstanten: $C = \frac{Ne^2}{\pi m}$; $D = C \cdot \frac{4\pi f'}{c}$. Dagegen sind p und q von der relativen Verstimmung $x = \frac{\nu_k}{\nu}$ der einfallenden Frequenz ν gegenüber ν_k und von der Dämpfung abhängig:

$$p = \frac{K_0 \cdot x(x^2-1)}{(x^2-1)^2 + K_0^2 x^2}; \quad q = \frac{K_0^2 x^2}{(x^2-1)^2 + K_0^2 x^2},$$

wobei noch $K_0 = \frac{G}{\nu_k}$ gesetzt ist.

Es lassen sich also sowohl Brechungs- und Absorptionsindex (7a) (8a) wie Drehungsvermögen und Zirkulardichroismus (10a) (11a) in erster Näherung durch die Funktionen p und q darstellen. Trägt man p und q auf in Abhängigkeit von $\log x$ und für verschiedene Werte der Konstanten K_0, so erhält man die charakteristischen Kurvenscharen der Fig. 2. Die p-Kurven sind symmetrisch in bezug auf den Nullpunkt, die q-Kurven in bezug auf die Mittelachse. p erreicht ein Maximum mit dem Wert $+1/2$ für eine Frequenz ν_1 und ein Minimum $-1/2$ für eine Frequenz ν_2; beide Frequenzen liegen umso näher der Frequenz ν_k des Absorptionsmaximums, je kleiner die Dämpfung K_0 ist. q hat den Höchstwert für $\nu = \nu_k$ und konvergiert gegen Null, wenn $\nu \lessgtr \nu_k$ wird. Da nun p und q jeweils den Ausdrücken $n_l - n_r$ und $n_l \varkappa_l - n_r \varkappa_r$ propor-

tional sind und damit nach (12) und (14) bei gleichen Schichtdicken auch proportional $\alpha \cdot \lambda$ und $\varphi \cdot \lambda$, so ergibt sich die Beziehung

$$\alpha_1 \cdot \lambda_1 - \alpha_2 \cdot \lambda_2 = \varphi_h \cdot \lambda_h, \qquad (16)$$

oder in erster Näherung ($\lambda_1 \sim \lambda_h \sim \lambda_2$):

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \varphi_h, \qquad (16a)$$

d. h. die Differenz zwischen der maximalen Drehung α_1 auf der langwelligen Seite einer Absorptionsbande und der minimalen Drehung

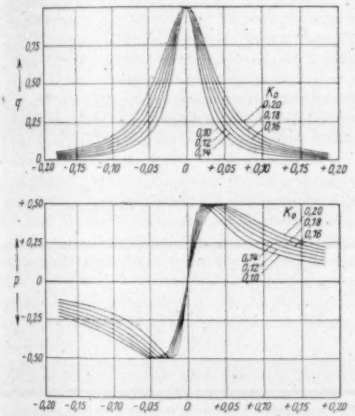


Fig. 2.

α_2 auf der kurzwelligen Seite derselben ist annähernd gleich der maximalen Elliptizität im Innern der Bande und läßt daher einen Schluß auf den zu erwartenden maximalen Dichroismus zu.

Die gleichen Überlegungen gelten nach (7a) und (8a) auch für die Größen $n(n - n_\infty)$ und $n^2\varkappa$, die ebenfalls jeweils den Funktionen p und q proportional sind. Da nun n selbst innerhalb der Bande weit weniger variiert, als p und q, so kann man — wieder in erster Näherung — die Änderung von p und q mit der Frequenz derjenigen von $n - n_\infty$ und $n\varkappa$ gleichsetzen. Man kommt dadurch zu folgender Regel: Die Abweichung der einfachen Dispersionskurve von dem Verlauf, den sie ohne Vorhandensein der aktiven Absorptionsbande zeigen würde, erreicht Maxima für diejenigen Frequenzen ν_1 und ν_2, für welche der absolute Wert der Drehung, d. h. die Differenz der Brechungsindizes für links- und rechts-zirkulares Licht ebenfalls Maxima besitzt; diese Höchstwerte sind gleich der Hälfte des Maximalwertes vom Absorptionskoeffizienten. Die Theorie von Drude liefert also auch eine Beziehung zwischen der bekannten Anomalie der gewöhnlichen Dispersion in der Nähe einer (aktiven) Absorptionsbande und dem Cottoneffekt, wie auch Cotton (31) selbst schon hervorgehoben hat. —

Die Beziehung (16) ist von Bruhat an einer ganzen Reihe von Substanzen, die teils von Cotton (30), teils von Olmstead (84), teils von ihm selbst (24) untersucht wurden, geprüft und als gültig befunden worden. Die folgende Tabelle gibt einen Auszug der gefundenen Werte wieder.

Wie die Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen $\alpha_1\lambda_1 - \alpha_2\lambda_2$ und $\varphi_h\lambda_h$ in den meisten Fällen sehr gut. Wo sie weniger gut erscheint, läßt sich die Unstimmigkeit auf das Vorhandensein mehrerer aktiver Körper oder mehrerer Absorptionsbanden im Molekül zurückführen, deren Beiträge sich überlagern. So besitzt z. B. in NH_3 gelöstes *Co*-Tartrat außer der im Grün gelegenen untersuchten Bande eine weitere Absorption im Rot, die entgegengesetzten Dichroismus und infolgedessen Drehungen gleichen Vorzeichens im Gelb aufweist, so daß sie

Tabelle I.

Untersuchte Lösungen	α_1	λ_1 mμ	α_2	λ_2 mμ	φ_h	λ_h	$\alpha_1\lambda_1 - \alpha_2\lambda_2$	$\varphi_h\lambda_h$
K-Tartrat + *K*-Bichromat	+ 170′	606	− 170′	538	+ 335′	575	+ 19,5	+ 19,3
K-Tartrat + Chromalaun	+ 135	610	− 75	518	+ 215	581	+ 12,3	+ 12,5
+ 10 ccm Chromalaun	+ 115	608	− 52	525	+ 165	582	+ 9,7	+ 9,6
+ 5 ccm „	+ 75	610	− 5	520	+ 85	570	+ 4,83	+ 4,84
NH_4-Tartrat + Chromalaun	− 22	581	+ 115	530	− 90	570	− 7,4	− 5,2
Na-Tartrat + „	− 85	581	+ 195	520	− 265	550	− 15,0	− 14,6
CrO_3 + *K*-Tartrat	+ 57	616	− 46	530	+ 104	575	+ 5,95	+ 5,98
Cr-Azetat + *K*-Tartrat	− 25	600	+ 38	516	− 51	565	− 3,45	− 2,90
CrO_3 + *K*-Laktat	+ 5	625	− 8	530	+ 12	570	+ 0,73	+ 0,69
CrO_3 + Äpfelsäure	+ 2,5	590	− 4	530	+ 4,5	560	+ 0,34	+ 0,25
Zuckersaures *Cr* und *Cu*	− 8	670	+ 8	530	− 14	585	− 0,96	− 0,82
Co-Tartrat in NH_3	− 10	575	+ 39	465	− 29	560	− 2,39	− 1,63
Mn-Tartrat in NH_3	− 3	600	+ 12	445	− 10	540	− 0,71	− 0,54
Bornylimidoxanthid	− 725	575	+ 11	515	− 195	525	− 0,98	− 1,02

den absoluten Wert von $\varphi_k\lambda_k$ erniedrigt und den von $\alpha_1\lambda_1 - \alpha_2\lambda_2$ erhöht. Die Tabelle zeigt ferner, daß die Regel von Natanson, die in der Gleichheit des Vorzeichens von α_1 und φ_k zum Ausdruck kommt, ausnahmslos bestätigt ist.

Bruhat vermochte weiter in einigen Fällen, in denen besonders exakte Messungen vorlagen, eine quantitative Übereinstimmung der Versuche mit den aus Drudes Theorie berechneten Werten nachzuweisen. Die Konstanten ν_k, K und $\frac{D}{G}$ der Gleichungen (10a) und (11a) lassen sich aus der experimentell gefundenen Kurve des Zirkulardichroismus sehr genau bestimmen, da der Einfluß benachbarter Absorptionsbanden auf die q-Kurve relativ viel geringer ist, als auf die Drehungen. (Die q-Kurven konvergieren rasch gegen Null, wenn man sich von der Eigenfrequenz ν_k entfernt.) Ist dieser Einfluß trotzdem noch bemerkbar, so äußert er sich in einem schwachen, fast konstanten Dichroismus, den man den gemessenen Werten hinzufügen bzw. von ihnen abziehen muß. Mit Hilfe dieser Konstanten kann man die Kurve q als $f(\log x)$ konstruieren und sie mit den aus der gemessenen Elliptizität berechneten q-Werten vergleichen. Berechnet man weiter die theoretische p-Kurve, so muß diese mit den aus den Drehungsmessungen erhaltenen p-Werten zusammenfallen. Es erfolgt also ein Vergleich der R.D. mit einer aus der Theorie abgeleiteten Kurve, die sich allein aus Absorptionsmessungen errechnet, ohne sonst irgendwelche Voraussetzungen zu enthalten. Bruhat fand die geforderte Übereinstimmung an Lösungen von Kalium-Chrom-Tartrat vollkommen bestätigt. Er konnte sie auch für den Fall nachweisen, daß noch ein zweiter, aktiver Körper gleichzeitig anwesend war, wie in Lösungen von zuckersaurem *Cu* und *Ca* und einem Überschuß von Zucker.

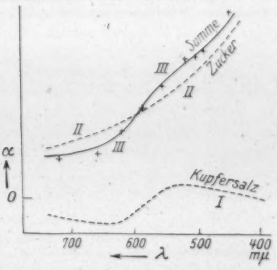


Fig. 3. Vergleich einer aus Absorptionsmessungen abgeleiteten R.D.-Kurve mit direkten Drehungsmessungen.

Fig. 3 zeigt diese Verhältnisse. Die gestrichelte Kurve des zuckersauren Kupfers I ist in der angegebenen Weise aus dem Dichroismus berechnet und ergibt zu der Kurve II einer reinen Zuckerlösung addiert die Kurve III, die mit den gemessenen Drehungswerten recht gut zusammenfällt. Weitere Beispiele bei Bruhat (24).

Auch die aus den Gleichungen (7a) und (8a) abgeleitete Regel, daß innerhalb einer Absorptionsbande die maximale Abweichung der Dispersionskurve vom normalen Verlauf gleich sein muß der Hälfte des Höchstwertes vom Absorptionsindex, wurde von Bruhat an übersättigten Lösungen von Diphenyl-bornylimidoxanthid bestätigt. Weitere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Absorption und R.D. vom Standpunkt der Drudeschen Gleichungen sind von N. Wedeneewa (119) an Kampferchinonlösungen durchgeführt worden. —

Für durchsichtige Substanzen, deren Eigenfrequenzen soweit im Ultraviolett liegen, daß man das Dämpfungsglied vernachlässigen kann, vereinfacht sich die Drudesche Gleichung. Aus den Formeln (10) und (12) ergibt sich (für $G = 0$) unter Umrechnung auf das gebräuchlichere λ für die spezifische Drehung:

$$[\alpha] = \sum_k \frac{k_k}{\lambda^2 - \lambda_k^2}. \qquad (17)$$

Genügt zur Darstellung einer Kurve ein Term der Summe, so spricht man von „einfacher" R.D., sind mehrere Terme zur Wiedergabe der Messungen nötig, von „komplexer" R.D. Zuweilen werden auch die Formeln nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Konstanten unterschieden.

Drude selbst hat diese Gleichung beim Quarz zuerst an der Erfahrung geprüft und festgestellt, daß sich die R.D. des Quarzes durch eine zweitermige (dreikonstantige) Formel darstellen läßt: $[\alpha] = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k'}{\lambda^2}$. Die Eigenfrequenz λ_1 ergibt sich aus Messungen des Brechungsvermögens, die des zweiten Terms liegt im äußersten Ultraviolett, so daß man sie gegenüber λ vernachlässigen kann. Die Gleichung vermag die Messungen von 2,140 bis 0,219 μ gut wiederzugeben. Pickard und Hunter (88) fanden eine für direkte Absorptionsmessung geeignete aktive Substanz in dem gelb gefärbten *d*-γ-Nonylnitrit, das komplexe R.D. besitzt, die sich durch die Formel $[\alpha] = \frac{0{,}76}{\lambda^2 - 0{,}135} + \frac{0{,}43}{\lambda^2}$ wiedergeben läßt. Daraus berechnet sich für das Absorptionsmaximum $\lambda_1 = \sqrt{0{,}135} = 3680$ Å. Die direkte Messung ergab ein zwischen 3670 und 3720 Å liegendes breites Band. Ebenso errechnete sich aus der Sellmeierschen Formel für die Dispersion die

Wellenlänge der Eigenschwingung in Übereinstimmung damit zu 3700 Å. Trotzdem haben diese Messungen für die Bestätigung der Drudeschen Theorie wohl nur qualitativen Wert. Wie nämlich Lowry (72) gezeigt hat, führt die Berechnung des Absorptionsmaximums aus einer dreikonstantigen Formel zu einem falschen Wert wegen der Vernachlässigung der 4. hochfrequenten Dispersionskonstanten. In diesem Fall rührt die Übereinstimmung bei (88) mit dem gemessenen Wert daher, daß auch das Maximum der selektiven Absorption durch eine allgemeine Absorption verschoben erscheint. Ähnliche Verhältnisse liegen beim Kampfer vor. Dieser zeigt in Benzol- und Cyclohexanlösungen das gleiche Absorptionsmaximum bei 2880 Å, dagegen ist die aus einer dreikonstantigen Formel für die Cyclohexanlösung berechnete niederfrequente Eigenschwingung etwa 70 Å gegen die aus einer vierkonstantigen Gleichung für die Benzollösung errechneten verschoben. In neuester Zeit haben G. Bruhat und R. Legris (25) die Drudesche Gleichung für die R.D. der Weinsäure und Tartrate herangezogen, indem sie die aus Absorptionsmessungen bestimmten Eigenfrequenzen in die zweitermige Formel einführten. Es ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den Messungen bis in die Nähe des bei 2330 Å. liegenden Absorptionsbandes.

Die zahlreichen Anwendungen der vereinfachten Drudeschen Gleichung (s. unter II) zur Darstellung der R.D. transparenter Medien haben für die experimentelle Bestätigung der Drudeschen Theorie keine tiefere Bedeutung, da die Konstanten λ_k fast stets aus den Drehungsmessungen selbst abgeleitet sind, ohne daß sie durch unabhängige Bestimmungen der Eigenfrequenzen mittels Dispersions-, Reflexions- oder Absorptionsmessungen bestätigt worden wären.

B. Neuere Theorien.

Die Drudesche Theorie kann man als die klassische Theorie der optischen Aktivität ansehen. Aber obgleich sie in allen Fällen, in denen sie zum Vergleich herangezogen wurde, den Anforderungen des Experiments genügte, erscheint sie doch unbefriedigend, da sie kein tieferes Verständnis des Drehungsvermögens vom molekulartheoretischen Standpunkt aus zu geben vermag. Vor allem entbehrt die Einführung eines allgemeinen Rotationsterms (Gl. 9) in die Dispersionsgleichungen, die naturgemäß zur formalen Darstellung einer Drehung führen muß, der notwendigen physikalischen Begründung, da die von Drude gebrauchte Vorstellung schraubenförmiger Elektronenbahnen lediglich den Wert einer gewissen Veranschaulichung haben kann. Ferner konnte die Theorie den Chemiker nicht befriedigen, für den die Erscheinung der optischen Aktivität unlösbar mit der molekularen Struktur verknüpft ist, besonders seitdem Le Bel und van't Hoff den Begriff des „asymmetrischen Kohlenstoffatoms" eingeführt haben. Schließlich bleibt auch der Einfluß von Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel auf den Wert der Drehung ungeklärt, deren Abhängigkeit von diesen Größen sehr frühzeitige Beachtung gefunden hatte[1]). Es war daher in erster Linie die Aufgabe einer erweiterten Theorie, die Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Molekülbau aufzudecken, d. h. sowohl die geometrische Asymmetrie des Moleküls als auch das Drehungsvermögen eines Körpers auf eine gemeinsame Ursache, nämlich auf die Wirkung der zwischen den Atomen und größeren Molekülteilen herrschenden Kräfte zurückzuführen. Wir unterscheiden zwei Hauptgruppen theoretischer Arbeiten nach ihren Grundeinstellungen.

1. Das Drehungsvermögen beruht auf der gegenseitigen Koppelung von Elektronenschwingungen innerhalb des Moleküls, dessen Durchmesser im Verhältnis zur einfallenden Wellenlänge als kleine Größe erster Ordnung betrachtet wird.

Die von I. Stark (106), C. W. Oseen (85), M. Born (21, 22), F. Gray (42) und A. Landé (59, 60) entwickelten Theorien sind in den Grundannahmen analog und unterscheiden sich nur in der Art der Behandlung. Die Bedingungen für das Auftreten optischer Aktivität sind:

a) Eine gegenseitige Koppelung der schwingungsfähigen Teilchen des Moleküls, die unter dem Einfluß molekularer Kräfte Gleichgewichtslagen besitzen, um die sie schwingen können. Bindungs- und Koppelungskräfte sind also wesensgleich.

b) Ein endliches Verhältnis zwischen einfallender Wellenlänge und dem Abstand dieser Teilchen. Dieses bewirkt eine Phasenverschiebung der erregenden Lichtwelle bei den einzelnen, nacheinander angeregten Teilchen des Moleküls, wodurch sich ein Unterschied in der Stärke der angreifenden Kraft ergibt, die zu einem verschiedenen Brechungsvermögen für rechts- und linkszirkulares Licht, also zu optischer Aktivität führt.

Diese Vorstellungen, die bei Stark noch rein qualitativer Natur sind, wurden zuerst von Oseen exakt entwickelt. Die schwingungsfähigen Elektronen des Moleküls werden als elektromagnetische Resonatoren betrachtet, die sich durch gegenseitige Induktion beeinflussen; die Koppe-

1) Um die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Konzentration darzustellen, hat G. H. Livens (63, 64) eine Erweiterung der Drudeschen Theorie gegeben.

Tabelle II.

Konz. in Volumproz.	$\lambda = 710$ mμ		$\lambda = 589$ mμ		$\lambda = 546$ mμ		$\lambda = 436$ mμ	
	k'	k	k'	k	k'	k	k'	k
10,02	5,840	22,613	9,367	36,354	11,488	44,638	23,199	90,60
20,00	5,775	22,545	9,284	36,315	11,389	44,626	23,033	90,72
30,01	5,728	22,545	9,196	36,285	11,286	44,591	22,875	90,87
39,97	5,672	22,509	9,116	36,268	11,186	44,564	22,713	91,00
49,98	5,623	22,498	9,029	36,218	11,085	44,529	22,543	91,08

lungen beruhen also auf einer elektrodynamischen Wechselwirkung. Die Beziehungen zwischen Drehung und Molekülstruktur erscheinen jedoch so verwickelt, daß sich die Größenordnung des Effektes nicht abschätzen läßt. Dagegen führt die Theorie für den Zusammenhang zwischen der spezifischen Drehung und dem Brechungsindex verdünnter Lösungen zu dem Ausdruck:

$$\frac{[\alpha]}{(n^2+2)^2} = k' = \text{konst.}, \qquad (18)$$

der der experimentellen Prüfung zugänglich ist. Diese wurde von P. Wetterfors (123) und A. Gumprich (43) an Lösungen von Kampfer und Monobromkampfer in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt, wobei sich jedoch zeigte, daß der Ausdruck (18) keine Konstante, sondern eine lineare Funktion der Konzentration war und in einigen Fällen innerhalb des untersuchten Bereiches bis auf das Doppelte anstieg.

Die Theorie von Born macht keine bestimmten Annahmen über die Art der Koppelungskräfte; dagegen ergibt sich aus dem Mechanismus der Koppelung selbst die notwendige Asymmetriebedingung für das Molekül, da die Verrückungen der einzelnen Partikel nach verschiedenen Richtungen erfolgen. Aus der Theorie geht auch hervor, daß ein Molekül mindestens aus 4 Resonatoren bestehen muß, wenn es optisch aktiv sein soll; ein nur aus 3 Partikeln bestehendes Molekül erfüllt in der Richtung senkrecht zur Ebene seiner Teilchen nicht die Bedingung endlicher Ausdehnung in bezug auf die Wellenlänge und die Schwingungen finden alle innerhalb dieser Ebene selbst statt. Für die Drehung bei einer Schichtdicke von 1 cm ergibt sich der Ausdruck:

$$\alpha = \frac{\pi}{3c^2} \cdot \frac{N}{M} \cdot \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \cdot \sum_h \frac{\lambda_h^2}{\lambda^2 - \lambda_h^2} (\mathfrak{L}_h \cdot \mathfrak{M}_h). \qquad (19)$$

Dabei bedeuten: N die Loschmidtsche Zahl, M das Molekulargewicht, n den Brechungsindex, λ_h die verschiedenen Eigenfrequenzen des Moleküls, $(\mathfrak{L}_h \mathfrak{M}_h)$ die charakteristischen Molekülkonstanten, die mit der Stärke der Absorptionsbanden zusammenhängen, deren Lage durch die λ_h bestimmt ist. Die Theorie fordert also ebenfalls die Konstanz des Ausdrucks (18) bei Variation von Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur. Wie jedoch R. Gans (39, 40) gezeigt hat, sind an der Rechnung Borns zwei Korrekturen anzubringen, die zu der Beziehung führen:

$$\alpha = \frac{2\pi}{3c^2} \cdot \frac{N}{M} \left(\frac{n^2+2}{3}\right) \cdot \sum_h \frac{\lambda_h^2}{\lambda^2 - \lambda_h^2} (\mathfrak{L}_h \mathfrak{M}_h). \qquad (20)$$

Daraus ergibt sich die Unabhängigkeit des Ausdrucks

$$k = \frac{[\alpha]}{n^2+2} \qquad (21)$$

von den genannten Variablen. K. L. Wolf und H. Volkmann (127) haben die Gleichung (21) an den Messungen von Wetterfors (123) und an eigenen Messungen geprüft und finden sie gut bestätigt. Tabelle II zeigt eine Gegenüberstellung der nach (18) und (21) berechneten k-Werte für Lösungen von Bromkampfer in Azeton verschiedener Konzentration bei verschiedenen Wellenlängen.

Auch die Unabhängigkeit des Ausdrucks (21) vom Lösungsmittel wird durch Messungen an Limonen bestätigt. Die noch bestehenden Abweichungen werden auf den Einfluß der Polarisierbarkeit und des Dipolmoments von Lösungsmittel und aktivem Stoff zurückgeführt[1]).

In neuester Zeit hat W. Kuhn (57) die Bornsche Betrachtungsweise zur Erklärung der optischen Aktivität wieder aufgenommen und unter Benutzung eines sehr vereinfachten Modells in durchsichtiger Weise veranschaulicht. Auch kommt in dieser Arbeit die Beziehung des Drehungsvermögens zum Zirkulardichroismus sehr klar zum Ausdruck.

Das benutzte Modell besteht aus zwei quasielastisch an ihre Ruhelage gebundenen elektrischen Ladungen, die in der z-Richtung eines rechtwinkligen Achsensystems um eine — in bezug auf die einfallende Wellenlänge — endliche Strecke d verschoben sind und von denen die eine nur in der x-Richtung, die andere nur in der y-Richtung schwingen kann. Beide Schwingungen sind gekoppelt. Aus den Bewegungsgleichungen für die freien Eigenschwingungen (ohne äußere

1) Vgl. auch den Einfluß des Lösungsmittels auf die Größe der Bandenverschiebung. Tschugaeff (110); K. L. Wolf (126).

Kraftwirkung) ergibt sich ein Unterschied der Gesamtschwingungen, je nachdem das eine oder das andere Teilchen angeregt wurde, und daraus läßt sich bereits qualitativ ein verschiedenes Verhalten der Eigenschwingungen gegen rechts- und linkszirkulares Licht ableiten. Die quantitative Berechnung der erzwungenen Schwingung des Systems unter dem Einfluß einer in Richtung der z-Achse fortschreitenden zirkularen Lichtwelle ermöglicht es, das für die Größe des Brechungsindex maßgebende induzierte elektrische Moment und damit den Beitrag jeder einzelnen Schwingung zum Brechungsindex des betr. zirkularen Lichtes zu bestimmen. Die Summe dieser Beiträge ergibt den Gesamtbetrag der Brechung und man kann nach Gleichung (12) das Drehungsvermögen angeben.

Die Rechnung zeigt, daß die Drehungsbeiträge der einzelnen Schwingungen entgegengesetztes Vorzeichen tragen und sich daher in erster Näherung wegheben. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem Verhalten des gewöhnlichen Brechungsindex, dessen Wert sich additiv aus den stets positiven Beiträgen der verschiedenen Absorptionsbanden der einzelnen Gruppen des Moleküls ergibt. Der quantitative Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Stärke der Absorption läßt sich leicht aus der Gleichung (7) ableiten. Diese lautet (wiederum für Gase[1]), wenn man die Dämpfung vernachlässigt ($G = 0$):

$$n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{\pi m_k} \cdot \sum_k \frac{\not{p}_k}{\nu_k^2 - \nu^2}. \qquad (22)$$

Dabei bedeutet $\not{p}$ nach der klassischen Theorie die Anzahl der gleichen Resonatoren einer bestimmten Eigenfrequenz im Molekül; $\not{p}$ muß daher ein Maß sein für die Stärke der Absorption bei dieser Frequenz. Quantentheoretisch (38) drückt sich dies darin aus, daß $\not{p}$ proportional wird der Absorptionswahrscheinlichkeit, d. h. der Anzahl der Übergänge pro Molekül und Sekunde für eine bestimmte Intensität der Lichtwelle von der Frequenz ν. Man erhält so die Beziehung:

$$\int n\varkappa \, d\nu = \not{p}_k \cdot \frac{Ne^2}{4m\nu}, \qquad (23)$$

oder für $\varepsilon = \frac{4\pi\varkappa}{\lambda}$:

$$\int \varepsilon \, d\nu = \not{p}_k \cdot \frac{N\pi e^2}{m \cdot c}, \qquad (24)$$

1) Für Flüssigkeiten und Lösungen ergibt die Berücksichtigung der „Lorentz-Lorenz"schen Kraft die Gleichung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{Ne^2}{3\pi m_k} \sum_k \frac{\not{p}_k}{\nu_k^2 - \nu^2}. \qquad (22a)$$

wobei das Integral über die (schmal gedachte) $k$te Absorptionsbande zu erstrecken ist. Aus dieser Formel lassen sich die $\not{p}_k$ berechnen, die also die Bedeutung von Intensitätsfaktoren gewinnen. Da sie sämtlich positiv sind, so ergibt sich die Brechung nach (22) als Summe der Beiträge sämtlicher Eigenfrequenzen des Moleküls. Dabei zeigt sich, daß hauptsächlich die im unzugänglichen Ultraviolett liegenden Banden für die Größe der Refraktion maßgebend sind ($\not{p}_k \sim 1 \cdot 10$) während der Einfluß der schwachen, im Sichtbaren und nahen Ultraviolett liegenden Banden sich wegen seiner Geringfügigkeit experimentell nur schwer nachweisen läßt.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt dagegen das Drehungsvermögen, dessen Betrag im wesentlichen durch die nächstgelegene Bande bestimmt ist, während die Drehungsbeiträge der im äußersten Ultraviolett gelegenen aktiven Banden sich praktisch annullieren müssen. Dieser Schluß wird durch die Rechnung bestätigt. Für den Zusammenhang zwischen Drehung und Zirkulardichroismus ergeben sich die den Gleichungen (22) bis (24) entsprechenden Formeln

$$n_l - n_r = \frac{Ne^2}{2\pi m_k} \cdot \sum_k \nu \cdot \frac{b_k}{\nu_k^2 - \nu^2} \qquad (25)$$

wobei $b_k = \frac{\not{p}_{kl} - \not{p}_{kr}}{\nu_k}$ und

$$\int (\varepsilon_l - \varepsilon_r) \, d\nu = (\not{p}_{kl} - \not{p}_{kr}) \cdot \frac{N\pi e^2}{m \cdot c}. \qquad (26)$$

Kuhn bezeichnet den Ausdruck $\frac{\not{p}_{kl} - \not{p}_{kr}}{\not{p}_k} = g_k$ als „Anisotropiefaktor" der $k$ten Absorptionsbande und gewinnt dadurch einen anschaulichen Begriff für die bei Born auftretenden Molekülkonstanten ($\mathfrak{L}_k \mathfrak{M}_k$). Die Gleichungen (25) und (26) lauten dann:

$$n_l - n_r = \frac{Ne^2}{2\pi m} \cdot \sum_k \frac{\nu}{\nu_k} \cdot \frac{\not{p}_k \cdot g_k}{\nu_k^2 - \nu^2} \qquad (27)$$

und

$$\int \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_r}{\varepsilon} d\nu = \not{p}_k \cdot g_k \cdot \frac{N\pi e^2}{m \cdot c}. \qquad (28)$$

Der Anisotropiefaktor ist also der relative Unterschied der Absorption gegenüber rechts- und linkszirkularem Licht. Wie die Rechnung zeigt, besitzen die Anisotropiefaktoren der einzelnen Banden wechselnde Vorzeichen in der Weise, daß $\sum_k \frac{\not{p}_k \cdot g_k}{\nu_k} = \sum_k b_k = 0$ wird, d. h. die Drehungsbeiträge verschiedener Absorptionsbanden werden sich teilweise gegenseitig aufheben, weil einmal das rechts-, einmal das linkszirkulare Licht stär-

ker absorbiert wird[1]). Daraus folgt, daß für die Drehung im Sichtbaren hauptsächlich die im nahen Ultraviolett liegenden Banden maßgebend sein werden. Dies geht auch daraus hervor, daß, wie ebenfalls die Rechnung zeigt, der relative Beitrag $\frac{n_l - n_r}{n_r - 1}$ einer Eigenschwingung bei den schwachen, im nahen Ultraviolett gelegenen Banden am ausgeprägtesten ist und bei den starken Banden sehr nachläßt[2]).

Kuhn hat seine Überlegungen auch auf ein aus beliebig vielen Resonatoren bestehendes Molekül ausgedehnt und kommt zu den gleichen Ergebnissen. Die Koppelungskräfte bewirken, daß man den einzelnen Eigenschwingungen nach Gleichung (27) und (28) eine Anisotropie zuschreiben muß, so daß sich das Drehungsvermögen aus den Beiträgen einzelner Absorptionsbanden und damit bestimmter Substituenten zusammensetzt.

Wie Kuhn (56, 57a, 57b) an einer Reihe von Beispielen zeigt, besitzen die Banden von Substituenten, die sehr nahe am aktiven Kohlenstoffatom liegen, besonders große Anisotropiefaktoren. So rührt bei den sekundären und tertiären Alkylhalogeniden und wahrscheinlich auch bei den Alkoholen die Drehung im Sichtbaren hauptsächlich von der Anisotropie eines einzigen Substituenten, nämlich den Halogen- bzw. Hydroxylbanden, her. Je weiter sich diese von den Alkylbanden entfernen und nach längeren Wellen vorrücken, umso größer wird die Drehung, wie etwa aus folgenden Zahlen hervorgeht (87):

β-Oxy-octan	M_D	$= 13{,}7^0$
β-Chlor-octan	„	$= 30{,}4$
β-Brom-octan	„	$= 53{,}0$
β-Jod-octan	„	$= 90{,}4$.

1) Schreibt man (27) unter Zusammenfassung der Konstanten in der Form $n_l - n_r = \sum_k \frac{a_k \cdot \nu}{\nu_k^2 - \nu^2}$, so ergibt sich nach (12) für die Drehung

$$\alpha = \sum_k \frac{a'_k \cdot \nu^2}{\nu_k^2 - \nu^2}. \qquad (27\,a)$$

Dann muß für sehr kleines ν (im weiten Infrarot) α gegen Null konvergieren. Andererseits wird die Drehung für sehr hohe Frequenzen (äußerstes Ultraviolett) $\alpha = -\sum_k a_k$, d. h. nach dem Vorausgehenden ebenfalls gleich Null. Die optische Drehung muß also an beiden Enden des Spektrums verschwinden.

2) Experimentell wurden diese Verhältnisse durch Messungen am Methylester und Dimethylamid der Azidopropionsäure bestätigt (57b). Aus dem Verlauf der Drehungs- und Absorptionskurve läßt sich der Drehungsbeitrag der bei 2830 Å liegenden Azidobande innerhalb und außerhalb des Absorptionsgebietes berechnen. Er beträgt z. B. im Gelb beim Methylester ca. 45 Proz., beim Dimethylamid ca. 23 Proz. der Gesamtdrehung, obgleich die Azidobande nur etwa den 10^{-3}. Teil der gesamten Absorption der Verbindung liefert.

Diese Anisotropie, die den Banden durch die Koppelungskräfte der umgebenden Alkylgruppen (vizinale Wirkung) aufgeprägt wird, nennt Kuhn „induzierte Anisotropie". Der oft gemachte Befund, daß der Einfluß eines Substituenten auf die Größe des Drehungsvermögens umso stärker ist, je näher er am asymmetrischen Kohlenstoffatom sitzt, beruht danach offenbar darauf, daß die von den benachbarten Gruppen induzierte Anisotropie rasch abnimmt, wenn die Entfernung vom Asymmetriezentrum wächst. Daher zeigen z. B. Alkylgruppen, die in größerer Entfernung vom aktiven *C*-Atom Substituenten verschiedener Art besitzen, eine ähnlich große vizinale Wirkung, wie ein größeres Alkyl selbst.

2. Das Drehungsvermögen erklärt sich aus der Dissymmetrie der Bindungskräfte der verschiedenartigen Atome oder Atomgruppen, die asymmetrisch im Raum verteilt sind.

Die bisher aufgeführten Theorien haben das Gemeinsame, daß sie die optische Aktivität als Folge der Zusammenwirkung und der gegenseitigen Beeinflussung verschiedener, im Molekül unter der Wirkung der einfallenden Welle stattfindender Einzelvorgänge kennzeichnen. Im Gegensatz dazu gehen die von J. J. Thomson (109) und R. de Mallemann (81) entwickelten Theorien von der Asymmetrie des Moleküls als Ganzem aus, ohne über den Mechanismus der einzelnen, im Molekül stattfindenden erzwungenen Schwingungen und ihren Zusammenhang bestimmte Voraussagen zu machen. Man kann sie daher mehr als phänomenologischer Art bezeichnen.

Thomson geht von sehr spezialisierten Vorstellungen aus. Das System, das die Drehung hervorbringt, ist ein doppeltes: Erstens das Atomtetraeder, das von den Atomen bzw. Atomgruppen um das zentrale Kohlenstoffatom herum gebildet wird, zweitens das Tetraeder der Bindungselektronen dieser Atome an das Zentralatom. Beide Tetraeder werden als in sich starr vorausgesetzt, so daß die angreifende Kraft der erregenden Lichtwelle stets das ganze System verschiebt. Der von der Verschiebung des Atomtetraeders gelieferte Beitrag zur Drehung ist allerdings sehr gering und im allgemeinen zu vernachlässigen; er entspricht einem ultraroten Term der Drudeschen Gleichung. Die verschiedenen Frequenzen der Bindungselektronen des Tetraeders veranlassen unter der Einwirkung des primären Feldes die Emission sekundärer Wellen, die im allgemeinen linear polarisiert sind, die sich aber in ihre zirkularen Komponenten aufspalten, wenn das Elektronensystem asymmetrisch ist. Für das Auftreten optischer Aktivität in isotropen

Medien ist die Asymmetriebedingung eine doppelte[1]):

a) Die dynamische Asymmetrie, die auf der Verschiedenheit der die Elektronen in ihrer Gleichgewichtslage festhaltenden Kräfte beruht, also auf der postulierten Starrheit des ganzen Systems. Diese Verschiedenheit hat die gleiche Wirkung, als wenn die Elektronen verschiedene Maße besäßen. Die dynamische Asymmetrie des Moleküls wird also nicht wie in der früheren Anschauung von Guye (44) durch die Differenz der Atomgewichte der einzelnen Substituenten, sondern durch die Differenz in den Frequenzen ihrer Bindungselektronen gemessen.

b) Die geometrische Asymmetrie, die von den Distanzen der Bindungselektronen vom zentralen Kohlenstoffatom abhängen. Die Elektronen können also nicht an den Ecken eines regulären Tetraeders sitzen.

Eine Vorausberechnung des Drehungsvermögens aus der aufgestellten Formel ist daher nicht möglich, bevor nichts Genaueres über die Konfiguration der Moleküle und ihrer Bindungselektronen bekannt ist.

Die Theorie von Mallemann zeichnet sich dadurch aus, daß sie ein Minimum an Anfangshypothesen für das Zustandekommen der optischen Aktivität voraussetzt; sie geht allein aus von dem Begriff des asymmetrischen Kraftfeldes des Moleküls, ohne über seine Form, über die Natur und Verteilung der Bindungskräfte und über die gegenseitige Beeinflussung der Elektronenschwingungen Voraussetzungen zu machen. Die Elektronen brauchen nicht gekoppelt zu sein, sondern werden als einfach gebunden an unbeweglich gedachte Kerne angesehen; die Existenz mehrerer verschiedener Kerne allein im gleichen Molekül verursacht eine Dissymmetrie der Bindungskräfte, die genügt, um die optische Aktivität zu erklären. Da die Theorie bisher wenig bekannt geworden zu sein scheint, sei der Gedankengang kurz angedeutet:

Die Bewegungsgleichungen der quasielastisch gebundenen Elektronen werden aufgestellt in bezug auf ein mit dem Molekül, das im übrigen eine beliebige Lage hat, fest verbundenes Koordinatensystem, dessen Nullpunkt mit dem Schwerpunkt des Moleküls zusammenfällt und daher für alle Moleküle das gleiche ist. Das Molekül ist im Verhältnis zur einfallenden Wellenlänge so klein gedacht, daß innerhalb desselben nur die Veränderungen erster Ordnung für die Phasenverschiebung der Lichtwelle in Betracht kommen. Führt man das Feld in die Bewegungsgleichungen ein, so erhält man die Verrückungen jedes einzelnen Elektrons. Die Summe der Projektionen dieser Verrückungen aller Elektronen des Moleküls auf die Achsen eines festen Koordinatensystems, multipliziert mit der Ladung e des Elektrons ergibt die dielektrische Polarisation des einzelnen Moleküls, und durch Integration über alle möglichen Orientierungen der Moleküle erhält man die mittlere totale Polarisation des Mediums in bezug auf dieses feste Achsensystem. Letzteres ist so gewählt, daß die X-Achse zur Wellennormale des in der Y-Z-Ebene schwingenden Lichtvektors der einfallenden Welle wird.

Der erhaltene Ausdruck gibt aber nicht die gesamte Polarisation a wieder. Diese setzt sich vielmehr aus zwei Termen zusammen: Der erste, bisher allein berücksichtigte, rührt von den Molekülen des Elementarvolumens her und führt die Asymmetrie des Moleküls ein. Der zweite trägt dem sog. „inneren" Felde Rechnung, das durch die umgebenden Moleküle hervorgerufen ist und das nach der Theorie von Lorentz $\frac{4\pi}{3} a$ beträgt.

Durch Einsetzen des gefundenen Wertes in die Maxwellschen Gleichungen erhält man das Resultat, daß das ursprünglich lineare Licht sich in Form zweier entgegengesetzt zirkularer Wellen durch das Medium ausbreitet, deren Geschwindigkeiten verschieden sind und sich aus den Gleichungen berechnen lassen. Ebenso ergibt sich durch Nullsetzen der Terme, die den Bindungskräften der Elektronen entsprechen und daher ein Maß für die Asymmetrie des Moleküls bilden, ein Ausdruck für die Molekularrefraktion des inaktiven Mediums und für den Brechungsindex die Beziehung

$$n = \sqrt{n_l \cdot n_r}. \qquad (29)$$

n ist also im Gegensatz zu dem Resultat der Drudeschen Theorie das geometrische Mittel der beiden Indizes n_r und n_l.

Da die Drehung gleich ist der halben Phasendifferenz der beiden zirkularen Wellen, so erhält man schließlich auch einen Ausdruck für das spezifische bzw. molekulare Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_M = \frac{4\pi^3 e^2 N}{27 \lambda^2} (n^2+2)^2 \cdot \sum (xP + yQ + zR). \qquad (30)$$

Dabei sind P, Q, R die Komponenten eines Vektors, der die Differenzen der Bindungskräfte der Elektronen enthält und deshalb ein Maß ist für die Dissymmetrie eines Elektrons, das in der Entfernung xyz vom Nullpunkt des ins Molekül verlegten Achsensystems sitzt. Die Klammer unter dem Summenzeichen ist also das skalare Produkt zweier Vektoren und die Formel sagt aus, daß der Beitrag jedes Elektrons zum Drehungsvermögen proportional ist der Projektion seiner Dissymmetrie auf den zugehörigen Radiusvektor des elektrischen Asymmetriezentrums. Die Gesamt-

[1]) Zur Erklärung der Aktivität von Kristallen genügt eine dieser Bedingungen.

drehung ist die Summe dieser Projektionen, sie hängt also von der Gesamtzahl der Elektronen, d. h. auch von der Anzahl und der Atomnummer der einzelnen Substituenten ab. Das Drehungsvermögen sollte daher zunehmen mit der Masse der Atome, die das Molekül bilden, was im allgemeinen von der Erfahrung bestätigt wird. Diese Folgerungen der Theorie ergeben einen gewissen Zusammenhang mit den schon erwähnten Vorstellungen von Güye und Thomson, wobei hier die Ladung der Atome an die Stelle ihrer Masse tritt. Aus der Formel (30) ergibt sich weiter, wie Mallemann im einzelnen nachweist, daß das Drehungsvermögen sowohl mit der Existenz einer oder mehrerer Symmetrieebenen im Molekül als auch mit einer Molekularstruktur, deren Bindungskräfte symmetrisch sind, unverträglich ist.

Der erhaltene Ausdruck für a hängt ebenfalls explizit vom Brechungsindex n des Mediums ab. Dieser Term rührt her aus der Berücksichtigung des Feldes der inneren Polarisation mit dem Wert $\frac{4\pi}{3}a$ nach Lorentz. Dieser Wert ist indessen nur exakt für gleichmäßig verteilte Moleküle von kubischer Symmetrie und daher für optisch aktive Substanzen sicherlich falsch. Mallemann führt daher für die Berechnung des Feldes den allgemeinen Wert $4\pi\sigma a$ ein, in dem σ den Polarisationskoeffizienten bezeichnet, der mit einer Deformation bzw. anisotropen Verteilung der Moleküle variieren kann. Dadurch gelangt man zu der modifizierten Formel:

$$[\alpha]_M = \frac{4\pi^3 N e^2}{3\lambda^2}\sigma^2\left(n^2+\frac{1-\sigma}{\sigma}\right)^2\cdot\sum(xP+yQ+zR). \qquad (30\,a)$$

Die Drehung erscheint als das Produkt zweier Faktoren, von denen der eine vom Brechungsindex, der andere von den Koordinaten x, y, z der Elektronen und ihren quasielastischen Bindungskräften P, Q, R abhängt. Wird das Molekül unter der Einwirkung physikalischer Kräfte (Druck, Temperatur) nicht merkbar deformiert, so kann man den zweiten Faktor als konstant betrachten und es ergibt sich, wie bei Oseen und Born eine „Rotationsinvariante"

$$\frac{[\alpha]}{\sigma^2\left(n^2+\frac{1-\sigma}{\sigma}\right)^2} = C, \qquad (31)$$

die der Molekularrefraktion entspricht und für $\sigma = \frac{1}{3}$ in (21) übergeht.

Mallemann hat seine Theorie, die zunächst nur für reine flüssige und gasförmige Substanzen gilt, auch auf Mischungen und Lösungen aktiver Körper anzuwenden gesucht. Für solche gilt im allgemeinen die Regel von Biot: $[\alpha] = [\alpha_1]\cdot x_1 + [\alpha_2]\,x_2 + \cdots$, wo die x die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten der Mischung angeben. Sie versagt jedoch, wenn die Polarisierbarkeit und das Dipolmoment des Lösungsmittels oder der aktiven Stoffe spezifische Einflüsse auf das Drehungsvermögen ausüben. In solchen Fällen müßte die Regel dagegen gelten, wenn man anstatt der $[\alpha]$ die Rotationsinvarianten der Formel (31) einführt. Dann wird:

$$C = xC_1 + (1-x)C_2 \qquad (32)$$

für ein Gemisch aus zwei Komponenten, und

$$[\alpha]_L = [\alpha]_S\cdot\frac{\sigma_L^2\left(n_L^2+\frac{1-\sigma_L}{\sigma_L}\right)^2}{\sigma_S^2\left(n_S^2+\frac{1-\sigma_S}{\sigma_S}\right)^2} \qquad (33)$$

für eine Lösung, wobei sich die Indizes L und S auf die Lösung bzw. die aktive Substanz beziehen. Da die σ nicht wesentlich verschieden sein werden, so sollte das Drehungsvermögen eines Gemisches bzw. einer Lösung eine Funktion der Brechungsindizes der Komponenten sein. Doch gelten auch diese Überlegungen nur, wenn die Moleküle völlig unabhängig voneinander sind, und müssen naturgemäß versagen, wenn ihre gegenseitige Beeinflussung eine Deformation der Koordinaten und Bindungskräfte der Elektronen hervorruft. (Vgl. dazu K. L. Wolf (127).)

Aus der Formel (30a) erhält man schließlich auch einen Ausdruck für die R.D., indem man die P, Q, R, die frequenzabhängig sind, in eine Summe rationaler Brüche der Form $\frac{Q_k}{\omega_k^2-\omega^2}$ entwickelt, wodurch sich die klassische Form der R.-D.-Gleichungen ergibt.

3. Folgerungen aus der Quantenmechanik.

Eine allgemeine Formel für das Drehungsvermögen flüssiger und gasförmiger Systeme auf Grund der Quantenmechanik haben in neuerer Zeit L. Rosenfeld (91), M. Born und P. Jordan (22a) aufgestellt. Wie schon F. Hund (51) bei der quantenmechanischen Behandlung der Schwingungen eines n-atomigen Molekel gezeigt hat, geben für $n = 4$ die relativen Abstände der Kerne keine eindeutige Bestimmung ihrer Lage mehr. Es gibt vielmehr zu jedem System gegebener Abstände zwei spiegelbildliche Gleichgewichtskonfigurationen der Kerne, die man als Rechts- bzw. Linkskonfiguration bezeichnen kann. In beiden Anordnungen hat die potentielle Energie des Systems zwei gleich tiefe Minima. Die aus der Schrödingerschen Differentialgleichung zu bestimmende Gesamtenergie hat zwei Eigenwerte, deren zugehörige Eigenfunktion in solche zerfallen, die bei der genannten Konfigurationsänderung un-

verändert bleiben (symmetrische), und solche, die dabei ihr Vorzeichen umkehren (antisymmetrische). Beide Funktionen haben im Potentialminimum ihren Höchstwert und nehmen bei Entfernung aus diesem Minimum rasch ab. Je höher die Potentialschwelle zwischen den beiden Minima ist, umso näher liegen die Eigenwerte und die Eigenfrequenzen ν_1 und ν_2 der beiden Funktionen beieinander. Die Summe zweier solcher Eigenfunktionen ergibt eine Schwebung mit der Frequenz $\frac{\nu_1 - \nu_2}{2}$, die einem ständigen periodischen Übergang von der einen Konfiguration in die andere entspricht. Danach ist also ein aktiver Zustand, bei dem alle Moleküle sich in derselben Konfiguration befinden, überhaupt kein stationärer Quantenzustand, und die Schwebungsperiode T gibt die mittlere Lebensdauer dieses Zustands an. Hund hat die Länge dieser Schwebungsperioden für verschiedene Größen des Quotienten V/Q aus Höhe der Potentialschwelle und Schwingungsquant abgeschätzt und — in Übereinstimmung mit der Erfahrung — gefunden, daß sie in sehr weiten Grenzen variieren kann.

(Für $V/Q = 10$ ist $T = 8 \cdot 10^{-10}$ sec,

„ „ $= 70$ „ $T = 10^9$ Jahre.)

II. Empirische Ordnungsversuche.

1. Unterscheidung von „normaler" und „anomaler" R.D. nach Tschugaeff.

Biot (16) stellte zuerst für die Abhängigkeit der Drehung des Quarzes von der Wellenlänge die bekannte empirische Formel auf: $[\alpha] = \frac{k}{\lambda^2}$, die sich weiterhin auch für eine ganze Anzahl organischer aktiver Verbindungen bewährte. Sie versagte dagegen, als die Linksdrehung von Terpentin durch rechtsdrehendes Limonen zu kompensieren versuchte (17). Biot gelangte dadurch zu der Unterscheidung zwischen „normaler" und „anomaler" R. D., Begriffe, die sich trotz mehrfacher Umbildung bis heute erhalten haben. Die Schwierigkeit für eine befriedigende Definition dieser Begriffe lag einmal darin, daß für die mathematische Formulierung eines „normalen" Kurvenverlaufs theoretische Anhaltspunkte fehlten, zweitens darin, daß die sog. Anomalien oft ganz verschiedener Art waren und in verschiedenen, teilweise unzugänglichen Spektralgebieten auftraten (124, 125). Stefan (107) stellte eine weitere empirische Formel für die R.D. auf durch Hinzunahme einer zweiten Konstanten zu der Biotschen Formel: $[\alpha] = A + \frac{B}{\lambda^2}$; auch ihr kommt nur eine beschränkte Anwendbarkeit zu. Mehr leistet in manchen Fällen eine Formel von Boltzmann (19): $[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$.

Erst aus der Drudeschen Theorie ergaben sich die Grundlagen für die nach bestimmten Gesichtspunkten vorgehende experimentelle Erforschung des Gebietes und für eine sinngemäße Einteilung der verschiedenen Arten anomaler R.D. Danach erfordert die völlige theoretische Aufklärung einer R.-D.-Kurve folgende experimentell voneinander unabhängige Kenntnisse:

a) Verlauf der R.D.-Kurve (Messung von α);

b) Verlauf der Absorptionskurve für gewöhnliches Licht (Messung von $\varkappa$);

c) Verlauf des Zirkulardichroismus (Messung der Elliptizität η).

Während das Material zu c) — und damit eine wirklich vollständige Diskussion der Kurve — auch heute noch auf ganz wenige Substanzen[1]) beschränkt ist, ist es vor allem Tschugaeff zu danken, daß die Bedeutung der gleichzeitigen Verwendung von a) und b) für die Erklärung des Kurvenverlaufs der R.D. immer mehr erkannt wurde, zumal bereits ein ziemlich großes Material über optische Absorption vorliegt[2]). Über die Verwertung von Fällen, in denen auch Kenntnisse zu b) fehlen bzw. nicht zur Diskussion herangezogen werden, wird im nächsten Abschnitt berichtet.

Auf Grund des Zusammenhangs zwischen R.D. und Absorption unterscheidet Tschugaeff (111) folgende zwei Gruppen anomaler R.D.:

A. Anomale R.D. innerhalb von Absorptionsbanden des aktiven Körpers (Cotton-effekt).

B. Anomale R.D. außerhalb der Absorptionsgebiete, hervorgerufen durch Überlagerung mehrerer Partialdrehungen, wobei weiter unterschieden wird zwischen

a) Extramolekularer Superposition mehrerer Molekülarten von verschiedenem Drehungsvermögen;

b) Intramolekularer Superposition mehrerer Aktivitätszentren im gleichen Molekül, die entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen.

Wie Tschugaeff selbst bemerkt hat, ist auch diese Einteilung mehr formaler Natur. Intra- und extramolekulare Anomalie können nur deshalb auftreten, weil es Körper bzw. Partialdrehungen

1) Vgl. Cotton (30), Bruhat (24). Eine Zusammenstellung der Methoden zum Nachweis geringer Elliptizitäten siehe bei Szivessy (7). Vgl. auch Szivessy (108).

2) Siehe z. B. Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., Bd. I, S. 893—902 (1923); Erg.-Bd. S. 432—462 (1927) oder I. C. T. Bd. V, S. 326—379 (1929).

verschiedener Dispersion gibt, die ihrerseits wieder mit den selektiven Absorptionsgebieten zusammenhängen, so daß in dem von Cotton entdeckten Typus der anomalen R.D. der eigentliche Grundtypus vorliegt, auf den sich alle übrigen zurückführen lassen. In diesem Sinne ist sogar eine grundsätzliche Unterscheidung zwischen „normaler" und „anomaler" R.D. unberechtigt, da jede Dispersionskurve anomal werden muß, wenn die Messung nur weit genug bis in die Gebiete selektiver Absorption fortgeführt wird (86).

Tschugaeff (110, 115, 116) hat eingehende Untersuchungen über den Cottoneffekt an Xanthogenderivaten optisch aktiver Alkohole (z. B. Menthol) unternommen. Ein sehr reichhaltiges Material zur Beobachtung des Cottoneffekts stellen die zuerst von Werner erhaltenen anorganischen Komplexsalze dar, wie sie z. B. von A. Werner (122), F. M. Jaeger (53), A. Smirnoff (104), J. Lifschitz (61, 62) u. a. untersucht wurden. Ein Beispiel für intramolekulare Dispersionsanomalie fand Tschugaeff (111) im Ester der *d*-Kampfersulfonsäure mit *l*-Menthol, Beispiele für extramolekulare Dispersionsanomalie finden sich z. B. bei Großmann und Wreschner (1). Vgl. ferner H. Ley, Polarisation und chemische Konstitution (3).

2. Unterscheidung von „einfacher" und „komplexer" R.D. nach Lowry.

A. Definition und Unterscheidungskriterien.

Die Einteilung Lowrys (74, 75, 76) geht allein auf Drehungsmessungen zurück, und zwar bezieht sie sich auf eine mathematische Diskussion der vereinfachten Drudeschen Formel (17). Diese wurde zuerst von Lowry an organischen Verbindungen außerhalb ihrer Absorptionsgebiete geprüft und es wurde gefunden, daß in allen Fällen höchstens 2 Terme der Gleichung genügen, um die experimentell gefundenen Kurven innerhalb des bisher zugänglichen Spektralgebietes mit großer Genauigkeit wiederzugeben. Dabei liegen die allein aus Drehungsmessungen abgeleiteten „Eigenfrequenzen" der Elektronenschwingungen meistens im ultravioletten Gebiet. Infrarote Banden, für welche $\lambda_0^2 > 0{,}6$ ist, tragen nach Lowry nur im Fall des Quarzes merklich zur Gesamtdrehung bei.

In vielen Fällen genügt zur Darstellung der R.D. schon die eingliedrige Formel $[\alpha] = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$, deren graphische Darstellung eine gleichseitige Hyperbel ergibt. Solche Fälle bezeichnet Lowry als „einfache R.D.". Versagt die eingliedrige Formel, so daß die Hinzunahme eines zweiten Terms notwendig wird, so liegt „komplexe R.D." vor, die sich also durch die Überlagerung zweier Hyperbeln ergibt: $[\alpha] = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$. Die Form der resultierenden Kurve hängt von der absoluten Größe der „Dispersionskonstanten" λ_1 und λ_2 sowie von Größe und Vorzeichen der „Rotationskonstanten" k_1 und k_2 ab. Haben die letzteren entgegengesetztes Vorzeichen und ist ferner $|k_1| > |k_2|$ und $\lambda_1^2 < \lambda_2^2$, so treten in der Kurve alle die Merkmale auf, die man als charakteristisch für „anomale" R.D. ansieht. Wie Lowry (77) gezeigt hat, müssen Vorzeichenwechsel, Wendepunkt und Maximum immer zusammen auftreten, so daß eines dieser Merkmale genügt, die Anomalität der R.D. nachzuweisen. Eine Übersicht über den verschiedenartigen Kurvenverlauf gibt die Fig. 4, die eine Reihe von Kurven entsprechend der Formel $[\alpha] = \frac{k}{\lambda^2 - 0{,}03} - \frac{1-k}{\lambda^2 - 0{,}06}$ zur Darstellung bringt, wobei zur Vereinfachung die Summe der Rotationskonstanten $= 1$ gesetzt ist. Nur die Kurven 1), 2) und 10)

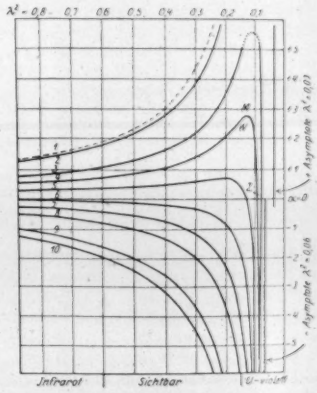


Fig. 4. Einfache und komplexe R.D.

zeigen einfache Dispersion, alle übrigen sind komplex, verläufen aber je nach der Größe von k normal oder anomal. Experimentell ließen sich diese Verhältnisse für die Diazetylweinsäure und ihr Anhydrid verifizieren (15). Die R.D. beider Verbindungen, in trockenem Azeton gelöst, ist einfach. Da die Säure links, das Anhydrid dagegen rechts dreht, und da die k verschiedene Werte haben, so sind bei der langsamen Wasser-

aufnahme des Anhydrids in wasserhaltigem Azeton alle Vorbedingungen gegeben, die zur Entstehung sämtlicher Typen komplexer R.D. führen müssen, wie es auch tatsächlich gefunden wurde.

In sehr vielen Fällen ist es schwierig, zwischen einfacher und komplexer R.D. zu unterscheiden; wenn z. B. die Rotationskonstanten k gleiches Vorzeichen besitzen und zu dem größeren k auch das größere λ_k^2 gehört, so unterscheidet sich die Kurve der komplexen R.D. nicht wesentlich von der der einfachen R.D. Lowry gibt als einfachstes Kriterium für diese Unterscheidung zunächst folgendes graphische Verfahren an: Trägt man $\frac{1}{[\alpha]}$ in Abhängigkeit von λ^2 auf, so ergibt sich bei einfacher R.D. eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Wellenlängenachse den Wert für λ_0^2 darstellt. Liegt dagegen komplexe R.D. vor, so ergibt $f\left(\frac{1}{[\alpha]}, \lambda^2\right)$ grundsätzlich eine gekrümmte Linie. Wie jedoch H. Hunter (52) gezeigt hat, führt dieses Verfahren nicht zu einer sicheren Entscheidung. Im Falle komplexer R.D. ist zwar die Funktion $\left(\frac{1}{[\alpha]}, \lambda^2\right)$ eine Hyperbel; diese weicht jedoch erst bei Annäherung an die erste Absorptionsbande merklich von einer Geraden ab (s. Fig. 5). Die Abweichung ist ferner

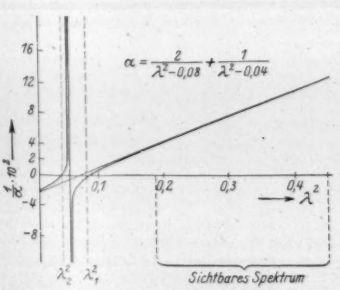


Fig. 5. Graphische Darstellung komplexer R.D.

um so geringer, je weniger sich die komplexe R.D.-Kurve von einer einfachen unterscheidet, so daß die Unterscheidung zwischen den beiden Typen nach dieser graphischen Methode in einiger Entfernung von der Absorptionsbande praktisch unmöglich wird. Auf Grund dieser Überlegungen kommt Hunter zu dem Schluß, daß in Wahrheit vielleicht sämtliche Körper komplexe R.D. zeigen, d. h. daß viele die einfache R.D. nur vortäuschen, zumal es — da Absorptionsmessungen fehlen — unentschieden bleibt, ob nur eine einzige Absorptionsbande zur Drehung beiträgt. Die Unterscheidung zwischen „einfacher" und „komplexer" R.D. ist daher im ganzen unbefriedigend und kann nur durch geeignete Absorptions- bzw. Dichroismusmessungen zu einer theoretisch vollständigeren Deutung ergänzt werden.

Lowry hat späterhin (78) ein weiteres Kriterium angegeben, mit Hilfe dessen sich eine gegebene R.D.-Kurve definieren lassen soll. Die Methode besteht in einer sehr genauen rechnerischen Prüfung, wie gut eine Dispersionsformel der bekannten Form, deren Konstanten aus α-Messungen nach der Ausgleichsrechnung erhalten wurden (77a), die gemessenen Werte wiedergibt. Zeigen sich systematische Abweichungen nach einer bestimmten Richtung, so ist die Formel zu verwerfen, nur im Falle zufälliger Abweichungen kann sie Gültigkeit beanspruchen. Auch diese Methode ist durchaus nicht immer eindeutig. Lowry selbst hat gezeigt (77), daß die Kurven der einfachen Gleichung $\alpha = \frac{1}{\lambda^2 - 0{,}045}$ und die der komplexen Gleichung $2\alpha = \frac{1}{\lambda^2-0{,}06} + \frac{1}{\lambda^2-0{,}03}$ über ein weites Wellenlängengebiet praktisch zusammen verlaufen. In solchen Fällen ist offenbar eine Unterscheidung nur dadurch möglich, daß man Absorptionsbeobachtungen heranzieht, indem man untersucht, ob die Kurve zu der Mittellinie einer wahren Absorptionsbande asymptotisch verläuft (echte Hyperbel) oder zu einer Linie zwischen zwei realen Asymptoten (falsche Hyperbel). Schwierigkeiten treten auch auf, wenn die selektive Absorptionsbande durch eine sehr breite allgemeine Absorption überlagert wird, deren Maximum im Schumanngebiet liegt, wie es beim Kampferchinon (78) der Fall zu sein scheint.

Schließlich hat Bürki (28) ein Kriterium für normale R.D. angegeben, das sich ebenfalls aus der eingliedrigen Drudeschen Formel ableitet. Diese läßt sich (für $\lambda \gg \lambda_0$) in der Form schreiben: $[\alpha] = \frac{C}{\lambda^2} e^{\frac{\beta}{\lambda^2}}$, wo $\beta = \gamma^2 \cdot \lambda_0^2$ und $\gamma^2 > 1$, aber nur wenig von 1 verschieden ist. Die Exponentialfunktion soll vor allem die früh bemerkte Tatsache zum Ausdruck bringen, daß Körper mit großem Drehungsvermögen im allgemeinen auch große R.D. aufweisen (118, 89). Aus der Gleichung ergibt sich, daß $\log (\lambda^2 \cdot [\alpha])$ eine lineare Funktion von ν^2 sein muß, wo $\nu = \frac{1}{\lambda}$ die Wellenzahl/cm bezeichnet. Diese Beziehung ist für normal dispergierende Körper genügend angenähert erfüllt, wie Bürki an verschiedenen Beispielen gezeigt hat. Eine Abweichung der

Funktion von der Geraden zeigt daher Anomalität der R.D. an. In manchen Fällen scheint dieses Kriterium andere Ergebnisse als das von Lowry und Dickson (75) angegebene zu liefern, wie Bürki (29) an einigen Beispielen hervorhebt.

B. Experimentelles Material.

Lowry und seine Mitarbeiter haben die R.D. einer sehr großen Anzahl organischer Verbindungen gemessen und ihre Dispersionsgleichungen aufgestellt (vgl. z. B. 75). Sie benutzen dabei ausschließlich die vereinfachte Drudesche Gleichung (17) und führen folgerichtig die Messungen nur bis in die Nähe der ersten Absorptionsbande durch, solange man diese Gleichung als richtig ansehen darf. Die Aufstellung exakter Gleichungen für die R.D. ist nach Lowry deshalb wünschenswert, damit man imstande ist, die Drehung auf lange Wellen ($\lambda > 10\,000$ Å) zu extrapolieren, um sich vom Einfluß der Dispersion freizumachen und für verschiedene Körper vergleichbare Werte zu erhalten. In diesem Falle wird $\lambda^2 - \lambda_k^2 = 1$ und $[\alpha]$ bekommt einen konstanten Wert, den Lowry als „absolutes" Drehungsvermögen bezeichnet. Damit die Formel die experimentelle Kurve möglichst gut wiedergibt, werden die Wellenlängen der Eigenschwingungen direkt aus den Messungen selbst errechnet, ohne daß andere physikalisch damit zusammenhängende Größen, wie Absorption oder Refraktion der betreffenden Substanz zur Bestimmung der Konstanten hinzugezogen würden. So finden Lowry und Coode-Adams (71) für Quarz folgende Gleichung, die die Messungen im Bereich von 2263 bis 25 000 Å sehr genau wiedergibt:

$$\alpha = \frac{9{,}5639}{\lambda^2 - 0{,}0127493} - \frac{2{,}3113}{\lambda^2 - 0{,}000974} - 0{,}1905.$$

Der letzte Term ist der (praktisch konstante) Beitrag der infraroten Eigenschwingungen. Eine früher (68) aufgestellte Gleichung

$$\alpha = \frac{11{,}6064}{\lambda^2 - 0{,}010627} + \frac{13{,}42}{\lambda^2 - 78{,}22} - \frac{4{,}3685}{\lambda^2},$$

deren Dispersionskonstanten aus der Refraktion bzw. den „Reststrahlen" des Quarzes berechnet waren, konnte nach Lowry die Messungen im Ultraviolett nicht wiedergeben. Dies soll damit zusammenhängen, daß die selektiven Absorptionsbanden meistens durch eine allgemeine Absorption überlagert werden und ihre wirkliche Lage daher schwer zu bestimmen ist (vgl. auch 73)[1]).

1) Wie W. Kuhn (57 b) gezeigt hat, muß die Berechnung der Lage von Absorptionsmaxima aus der vereinfachten Drudeschen Formel zu Werten führen, die gegenüber der wirklichen Lage der Banden nach Rot verschoben sind, was schon früher von Lowry und Cutter (72) festgestellt wurde.

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Dispersionskonstanten verleiht jedoch diesen den Charakter reiner Rechengrößen. Der Eindruck wird noch verstärkt durch die Angabe Lowrys, daß die Konstanten erheblich variieren können, ohne daß die Form der Kurve dadurch beeinflußt wird, vorausgesetzt, daß sich alle Konstanten gleichzeitig ändern. So läßt sich die R.D.-Kurve von Äthyltartrat, gelöst in Formamid, durch folgende drei Gleichungen darstellen:

$$\text{a)}\ [\alpha] = \frac{24{,}12}{\lambda^2 - 0{,}035} - \frac{13{,}975}{\lambda^2 - 0{,}065};$$

$$\text{b)}\ [\alpha] = \frac{19{,}62}{\lambda^2 - 0{,}030} - \frac{9{,}46}{\lambda^2 - 0{,}070};$$

$$\text{c)}\ [\alpha] = \frac{16{,}01}{\lambda^2 - 0{,}025} - \frac{5{,}87}{\lambda^2 - 0{,}080}.$$

Die Übereinstimmung mit den Messungen ist in allen Fällen gut (vgl. Tab. III), obgleich die höherfrequente Eigenschwingung in den drei Formeln zwischen 1580 und 1870 Å, die niederfrequente zwischen 2550 und 2828 Å variiert.

Tabelle III.

Äthyltartrat in Formamid. Konzentration 25 g/100 ccm. Temp. 20° C.

Wellenlänge in Å	gemessen	berechnet nach a)	nach b)	nach c)
Li 6708	21,81°	21,82°	21,82°	21,81°
Cd 6438	23,67	23,57	23,57	23,55
Na 5893	27,73	27,72	27,72	27,76
Hg 5780	28,72	28,71	28,70	28,70
Hg 5461	31,70	31,71	31,70	31,70
Cd 5086	35,64	35,67	35,64	35,66
Cd 4800	38,82	38,95	38,94	38,92
Fe 4679	40,0	40,4	40,3	40,3
Fe 4406	43,3	43,3	43,3	43,2
Hg 4359	43,7	43,8	43,8	43,7
Fe 4199	44,7	45,1	45,1	44,8
Fe 4144	45,4	45,4	45,5	45,1
Fe 3960	46,0	45,8	45,7	45,1

Die Kurve des reinen Esters wird durch folgende Gleichungen sehr genau dargestellt:

$$[\alpha] = \frac{25{,}22}{\lambda^2 - 0{,}030} - \frac{21{,}05}{\lambda^2 - 0{,}055} \quad \text{bei } 20^0\text{ C.}$$

$$[\alpha] = \frac{22{,}941}{\lambda^2 - 0{,}030} - \frac{17{,}670}{\lambda^2 - 0{,}057} \quad \text{bei } 64{,}3^0\text{ C.}$$

$$[\alpha] = \frac{24{,}091}{\lambda^2 - 0{,}030} - \frac{18{,}284}{\lambda^2 - 0{,}055} \quad \text{bei } 98{,}7^0\text{ C.}$$

Die Veränderung der Rotationskonstanten und der niederfrequenten Eigenschwingung mit der Temperatur erscheint hier ebenfalls willkürlich.

Auch Bruhat und Legris (25) weisen darauf hin, daß die Bestimmung der Eigenfrequenzen aus den R.D.-Messungen selbst oft zu fehler-

haften Schlüssen führen kann. So haben Lowry und Austin (70) aus Messungen an Weinsäure im sichtbaren Spektralgebiet die niederfrequente Eigenschwingung zu 2720 Å berechnet, die nach den Drehungsmessungen im Ultraviolett von Descamps (34) und den Absorptionsmessungen von Bruhat und Legris wesentlich weiter im Ultraviolett bei 2330 Å liegt.

Weiterhin haben auch H. Rupe und seine Mitarbeiter zur Charakterisierung der R.D. die eingliedrige Formel von Drude herangezogen, die ja die Asymptotengleichung einer gleichseitigen Hyperbel darstellt. Nach Rupe und Akermann (94) berechnen sich aus den 4 bei λ_C, λ_D, λ_{Hg} und λ_F gemessenen $[\alpha]$-Werten die Konstanten λ_0^2 und k_0 zu:

$$\lambda_0^2 = \frac{\lambda_{Hg}^2[\alpha]_{Hg} + \lambda_F^2[\alpha]_F - (\lambda_C^2[\alpha]_C + \lambda_D^2[\alpha]_D)}{[\alpha]_{Hg} + [\alpha]_F - ([\alpha]_C + [\alpha]_D)}$$

und

$$k_0 = {}^1/_4[\lambda_C^2[\alpha]_C + \lambda_D^2[\alpha]_D + \lambda_{Hg}^2[\alpha]_{Hg} + \lambda_F^2[\alpha]_F - \lambda_0^2([\alpha]_C + [\alpha]_D + [\alpha]_{Hg} + [\alpha]_F)].$$

Berechnet man das λ_0^2 nur aus den beiden Endgliedern $[\alpha]_F$ und $[\alpha]_C$ (101), so ergibt sich die Formel $\lambda_0^2 = \frac{q\lambda_F^2 - \lambda_C^2}{q-1}$ mit $q = \frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ (Endgliederformel). Die aus den beiden Formeln berechneten Werte müssen zusammenfallen, wenn die R.D. normal ist, wenn also $f\left(\frac{1}{[\alpha]}, \lambda^2\right)$ eine Gerade bildet; im Falle anomaler R.D. müssen sie jedoch merklich voneinander abweichen. Rupe spricht von Anomalität, wenn die Abweichungen in den Werten von λ_0^2 größer als $1 \cdot 10^{-3}$ sind, und bezeichnet daher Körper mit Abweichungen von 0 bis $1 \cdot 10^{-3}$ als normal.

Die Konstanten k_0 und λ_0^2 sind für eine große Anzahl aktiver Körper berechnet worden. Dabei zeigen sich für den Zusammenhang von Drehungsvermögen und Konstitution eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, wie etwa aus folgender Tabelle hervorgeht:

Tabelle IV.

Aktive Substanz	λ_0^2	k_m
Methyl-methylenkampfer . .	0,0827	84,4
Äthyl-methylenkampfer . . .	0,0902	78,0
Propyl-methylenkampfer . .	0,0933	78,2
Isobutyl-methylenkampfer . .	0,0902	82,1
Cyclohexyl-methylenkampfer .	0,0777	85,0
Benzyl-methylenkampfer . . .	0,0897	76,0
Phenyläthyl-methylenkampfer	0,0890	81,7
Phenylpropyl-methylenkampfer	0,0872	79,4
Phenyl-methylenkampfer . .	0,0890	264,7
Diphenyl-methylenkampfer . .	0,0139	253,1
Naphtyl-methylenkampfer . .	0,1000	253,2

Die k_m, d. h. die auf die Molrotation bezogenen k-Werte bleiben annähernd konstant, wenn der eingeführte Substituent gesättigt ist. Wenn dagegen die Asymmetrie des Moleküls durch Einführung ungesättigter Gruppen merklich beeinflußt wird, so wächst k_m. Diese Regel zeigt die Bedeutung, die der Entfernung des Asymmetriezentrums von „Störungsgruppen" zukommt. Gleiches gilt auch für die Veränderlichkeit von λ_0^2, jedoch zeigt sich dieses in manchen Fällen als sehr empfindlich und schwankt auch innerhalb homologer Reihen zuweilen erheblich, ohne daß die k_m sich wesentlich ändern.

3. Die Herkunft anomaler R.D. außerhalb von Absorptionsgebieten.

Nach den unter 1) und 2) genannten Überlegungen beanspruchen die Fälle anomaler R.D. außerhalb von Absorptionsgebieten besonderes Interesse, da sich sofort die Frage erhebt, ob man in einem bestimmten Fall intramolekularen oder extramolekularen Ursprung hierfür anzunehmen hat. Die Biotsche Vorstellung, daß anomale R.D. außerhalb von Absorptionsbanden durch die Überlagerung von Partialdrehungen verschiedenen Vorzeichens und verschiedener Dispersion hervorgerufen wird, darf heute jedenfalls als gesichert angesehen werden. Lowry und Cutter (72) unterscheiden 6 Haupttypen derartiger Überlagerungen, je nachdem diese durch zwei selbständige Moleküle, zwei Radikale in einem Molekül oder zwei optisch aktive Elektronenschwingungen verschiedener Frequenz in einem Molekül oder Kristall hervorgebracht gedacht werden:

A. Extramolekulare Dispersionsanomalie.

a) Optische Superposition zweier mechanisch getrennter Medien, wie linksdrehendes Terpentin und rechtsdrehendes Limonen, die bei der Messung hintereinander geschaltet werden (17).

b) Gemische flüssiger aktiver Medien. Beispiel: Menthon und Isomenthon (112). Die entgegengesetzt drehenden Moleküle sind stabil und in Lösung voneinander praktisch unbeeinflußt.

c) Vorhandensein verschiedener aktiver Molekülformen, die im Verhältnis der Isomerie zueinander stehen. Diese Erklärung wurde erstmalig von Arndtsen (13) für die anomale R.D. der Weinsäure herangezogen und seitdem häufig benutzt (vgl. z. B. Darmois (33); auch die anomale R.D. des Kampfers wird von R. Lucas (80)

auf die gleiche Ursache zurückgeführt). Eine dieser Formen wird gewöhnlich als identisch mit der des festen Kristalls angesehen (Longchambon (65). Die andere Form könnte durch Assoziation des Lösungsmittels (einschließlich der Bildung von Molekülverbindungen), durch Polymerisation, Dissoziation oder einfach durch monomolekulare Umlagerung der ersten Form entstehen. Doch kann nach Bruhat und Legris(25) diese Ansicht von der extramolekularen Natur der R.D.-Anomalie der Weinsäure nicht als bewiesen gelten.

B. Intramolekulare Dispersionsanomalie.

d) Gegenwart zweier verschiedener Asymmetriezentren im gleichen Molekül. (Tschugaeff (111); Rupe und Kopp (98)).

e) Bildung eines zweiten, induzierten Asymmetriezentrums in ungesättigten aktiven Verbindungen (Lowry und Walker (79)). Solche induzierte Asymmetrie schreibt Lowry z. B. der $>C=O$-Gruppe des Kampfers zu. (Kampfer liefert bei der Reduktion ungleiche Mengen Borneol und Isoborneol, woraus hervorgehen soll, daß die beiden Bindungen $C=O$ nicht gleichwertig sind und die Gruppe daher keine Symmetrie besitzt.) Die R.D. des Kampfers läßt sich durch eine zweigliedrige Drudesche Formel darstellen, deren niederfrequente Dispersionskonstante der Absorptionsbande der Ketogruppe entspricht. Diese liefert daher nach Lowry einen (positiven) Drehungsbeitrag und ist als Asymmetriezentrum anzusehen. Die Klasse e) ist also als ein Spezialfall der Klasse d) zu betrachten.

f) Das Vorhandensein zweier aktiver Elektronengattungen mit verschiedener Frequenz im selben Molekül. Wie bereits Drude gezeigt hat, muß man beim Quarz zur Darstellung der R.D. mehrere Elektronenarten annehmen, deren Eigenschwingungen im Ultraviolett liegen. Entsprechend ist es möglich, die anomale R.D. farbloser organischer Verbindungen mit nur einem Asymmetriezentrum durch Überlagerung von Teildrehungen entgegengesetzten Vorzeichens zu erklären, die auf verschiedene Eigenfrequenzen und damit auf mehrere Absorptionsbanden des Moleküls zurückgehen. Ähnliche Überlegungen wurden schon von R. W. Wood (12) gebraucht, der die anomale R.D. der Weinsäure dem gemeinsamen Einfluß einer ultravioletten und einer infraroten Absorptionsbande zuschrieb.

Lowry lehnt diese Erklärungsmöglichkeit ab und damit auch die Existenz der Klasse f) auf Grund folgender, allerdings nicht sehr klarer Vorstellungen: Da bei organischen Körpern jede Absorptionsbande besonderen Radikalen des Moleküls zugeschrieben wird, so können die zugehörigen Partialdrehungen ebenfalls diesen Radikalen zugeschrieben werden, so daß diese als selbständige Asymmetriezentren auftreten. Alle derartigen Fälle können daher der Klasse e) bzw. d) zugeteilt werden. Im Fall des Quarzes kann man annehmen, daß die beiden ultravioletten Terme zwei asymmetrischen Komplexen im Kristallgitter zugehören, von denen der eine auf einer dissymmetrischen Anordnung der *Si*-Atome, der andere auf einer Dissymmetrie der O_2-Gruppen beruht.

Ähnliche Vorstellungen entwickelt Astbury (14) zur Erklärung der anomalen R.D. der Weinsäure. Der Sinn dieser Auffassung geht dahin, daß anomale R.D. niemals durch ein einziges Asymmetriezentrum allein, sondern nur durch die Überlagerung mehrerer Zentren hervorgerufen werden kann. In den Fällen, wo die Bildung mehrerer molekularer Formen unwahrscheinlich ist, ist daher die Bildung eines zweiten „induzierten" Symmetriezentrums im Molekül selbst anzunehmen. Als Begründung dafür führt Lowry die Tatsache an, daß bisher niemals Körper mit einem einzigen asymmetrischen *C*-Atom gefunden wurden, die zwei selektive Absorptionsbanden aufwiesen, welche diesem Zentrum selbst (seinen Bindungselektronen) zuzuschreiben waren.

In einer neueren Arbeit nehmen Wood und Nicholas (128) gegen diese Auffassung Stellung. Sie vertreten, gestützt vor allem auf die von Thomson entwickelte Theorie, die Ansicht, daß auch ein einzelnes Asymmetriezentrum infolge verschiedener Elektronenschwingungen Partialdrehungen verschiedenen Vorzeichens hervorbringen und so Anlaß zu anomaler R.D. geben kann. Die beiden (ultravioletten) Terme der Drudeschen Gleichung entsprechen hiernach zwei asymmetrischen Elektronentetraedern, deren Verschiebungen den Charakter der R.D.-Kurve bestimmen: Eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung ruft Anomalität hervor, eine solche in derselben Richtung Komplexität; bewegen sich beide Tetraeder als Ganzes, so ist die R.D. einfach. Wood und Nicholas schreiben daher der Klasse f) eine besondere Bedeutung zu und knüpfen daran eine Kritik des von Lowry eingeführten Begriffes der induzierten Asymmetrie, wie sie in der $C=O$-Gruppe des Kampfers vorliegen soll. Diese tritt nicht als selbständiges Asymmetriezentrum auf, sondern ihr Einfluß beschränkt sich auf eine Verzerrung des Elektronensystems um das aktive *C*-Atom herum. Je näher die Karbonylgruppe dem Asymmetriezentrum sitzt, umso größer ist ihr Einfluß, eine Beobachtung, die sich allgemein bestätigt und auf die schon vor längerer Zeit von Tschugaeff (114) und neuerdings von Kuhn (56) hingewiesen wurde.

Während Lowry auf Grund der Tatsache, daß sich bisher die R.D. sämtlicher organischer Verbindungen durch einen oder zwei Terme mit ultravioletten Eigenfrequenzen darstellen ließen, die infraroten Eigenschwingungen der Moleküle als unwesentlich für die optische Drehung ansieht, wird ihnen bei Wood und Nicholas eine entscheidende Bedeutung sowohl in bezug auf die Konfiguration einer Verbindung als auch auf den Charakter ihrer R.D. zugeschrieben. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, besitzen eine ganze Reihe

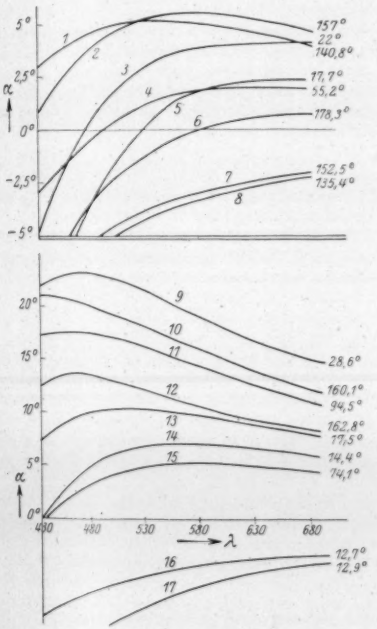


Fig. 6. R.D. von Derivaten des Methyl- und Äthyltartrats.

Nr.	5.	Methyltartrat
„	1 u. 4.	Methylmonoacetyltartrat
„	6.	Methyldiacetyltartrat
„	2 u. 3.	Methylmonobenzoyltartrat
„	7 u. 8.	Methyldibenzoyltartrat
„	14.	Äthyltartrat
„	9 u. 10.	Äthylmonobenzoyltartrat
„	11 u. 13.	Äthylmonoacetyltartrat
„	12 u. 15.	Äthyldiacetyltartrat
„	16.	Äthyldichlorosuccinat
„	17.	Äthyldibenzoyltartrat

von Derivaten des *d*-Methyltartrats und *d*-Äthyltartrats einen durchaus ähnlichen Verlauf der R.D.: Anomalien, d. h. Maxima und Wendepunkte treten ausschließlich im Bereich positiver Drehungen auf, und das Schneiden der Nullachse geschieht immer in der gleichen Weise, so daß $\frac{d\alpha}{d\lambda}$ stets positiv ist. Dies beruht nach ihrer Ansicht auf dem Einfluß eines infraroten Terms, der mit der Konfiguration des Moleküls verknüpft ist, und den sie daher als „relativen Konfigurationsterm" bezeichnen. Er ist für eine Verbindung der *d*-Konfiguration negativ, für eine solche der *l*-Konfiguration positiv und bestimmt den Verlauf der R.D.-Kurve nach langen Wellenlängen zu, obwohl sein numerischer Beitrag zur Drehung klein bleibt. In der Thomsonschen Theorie entspricht er der Verschiebung des aus den Atomen gebildeten irregulären Tetraeders um das asymmetrische *C*-Atom. Die R.D. eines Körpers setzt sich also aus einer oder mehreren Partialdrehungen, die den Elektronen eines Asymmetriezentrums zugeschrieben werden, und einer Partialdrehung atomaren Ursprungs zusammen.

In der Fig. 7 ist diese Überlagerung für drei verschiedene Fälle schematisch gezeichnet:

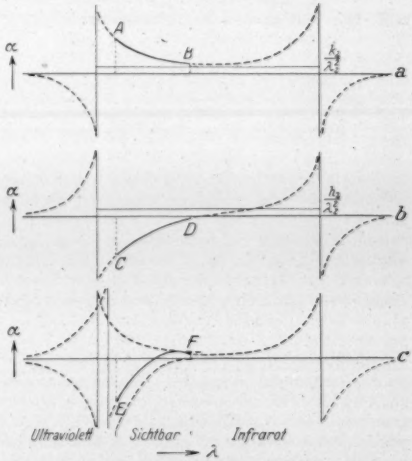


Fig. 7. Überlagerung mehrerer Partialdrehungen.

a) $\alpha = \underbrace{\frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2}}_{\text{ultraviolett}} - \underbrace{\frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}}_{\text{ultrarot}}$. Der ultraviolette und der ultrarote Term tragen beide eine partielle Rechtsdrehung zur Gesamtdrehung bei. Dann treten im sichtbaren Bereich keine Anomalien auf und die Drehung ist stets positiv. Es wurde bisher auch niemals ein Minimum im

positiven Gebiet der Drehung gefunden, sondern die Kurve sucht nach langen Wellen hin asymptotisch zu werden zu einer Achse, die dem Drehungswert $\frac{k_2}{\lambda_2^2}$ entspricht.

b) $\alpha = \underbrace{-\frac{k_1}{\lambda^2-\lambda_1^2}}_{\text{ultraviolett}} \underbrace{-\frac{k_2}{\lambda^2-\lambda_2^2}}_{\text{ultrarot}}$. Der ultrarote Term trägt wie vorher eine partielle Rechtsdrehung, der ultraviolette Term dagegen eine Linksdrehung bei. Auch hier treten im Sichtbaren keine Anomalien auf, dagegen wird die Kurve im Ultrarot die Nullachse schneiden, um zu der Achse $\frac{k_2}{\lambda_2^2}$ asymptotisch zu verlaufen.

Diese beiden Fälle repräsentieren „einfache" R.D. einer *d*-Verbindung im positiven bzw. negativen Gebiet. Führt man einen zweiten ultravioletten Term ein vom gleichen Vorzeichen, d. h. betrachtet man *AB* und *CD* als die Überlagerung zweier Elektronenkurven gleichen Vorzeichens, so resultiert „komplexe" R.D.

c) $\alpha = \underbrace{\frac{k_1}{\lambda^2-\lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2-\lambda_2^2}}_{\text{ultraviolett}} \underbrace{-\frac{k_3}{\lambda^2-\lambda_3^2}}_{\text{ultrarot}}$, wobei $\lambda_2^2 > \lambda_1^2$. Die Einführung eines ultravioletten Terms von entgegengesetztem Vorzeichen in Fall a) oder b) ruft Anomalie der R.D. hervor. Der Verlauf von *EF* weist alle Kennzeichen der Anomalie auf, doch treten diese erst im positiven Gebiet in Erscheinung. Anomale R.D. im Sinne dieser Ansichten ist daher ein sicheres Kennzeichen zur Bestimmung der Konfiguration. Diesem Typ gehören die Kurven der Fig. 6 an, die trotz der verschiedenen Lage der Maxima und der Schnittpunkte mit der Nullachse alle denselben Charakter zeigen. Die höherfrequente Eigenschwingung ist stets mit dem positiven ultravioletten Term verbunden für eine Verbindung der *d*-Konfiguration, mit dem negativen Term für eine Verbindung der *l*-Konfiguration.

Wie aus dieser kurzen Übersicht hervorgeht, gehen die Ansichten über den Ursprung anomaler R.D. und ihren Zusammenhang mit der Konstitution noch sehr auseinander, und wir sind bisher noch ziemlich weit von einer einheitlichen Behandlung des ganzen Gebietes von eindeutigen Gesichtspunkten aus entfernt. Es erscheint daher vor allem notwendig, die theoretische Beweisführung durch Ausdehnung der R.-D.-Messungen über möglichst weite Spektralgebiete und Einbeziehung von Messungen der nach der Theorie damit in Zusammenhang stehenden physikalischen Größen — Absorption, Refraktion, Elliptizität — auf eine breitere Basis zu stellen, wodurch allein sich endgültige Entscheidungen herbeiführen lassen werden.

4. Rein empirische Kennzeichen von R.D.-Kurven.

(Dispersionskoeffizient, Relative R.D., Charakteristische Wellenlänge, Produkt der R.D.)

Zum Schluß sei noch auf diese rein empirischen Größen verwiesen, die deswegen von Interesse sind, weil sie Andeutungen darüber liefern, wo besonders interessantes Versuchsmaterial vorliegt. Man hat zur vorläufigen Charakterisierung der R.D. eine Anzahl empirischer Beziehungen aufgestellt, die häufig einen raschen Überblick über den Kurvenverlauf gewähren. Vor allem aber dienen sie für Vergleichszwecke innerhalb homologer Reihen oder zur ungefähren Bestimmung des Einflusses von Temperatur, Lösungsmittel und Konzentration (vgl. P. Walden (117); dort weitere Literatur). Die wichtigsten dieser Beziehungen sind:

a) Der Dispersionskoeffizient $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$. Dafür gelten z. B. folgende Regeln: Die Dispersionskoeffizienten sind von der Temperatur und der Konzentration eines aktiven Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel nahezu unabhängig; bei den meisten Stoffen mit normaler R.D. sind sie überhaupt konstant und betragen im Mittel 1,95. Größere Abweichungen von diesem Normalwert sind meistens ein Kennzeichen für anomale R.D. (112). Gleichzeitig damit treten in der Regel große Temperaturkoeffizienten der Drehung und starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel auf, so daß schon die Bestimmung des Dispersionskoeffizienten allein einen gewissen, oft wertvollen Anhaltspunkt über den Charakter der R.D. zu geben vermag.

Für anomal dispergierende Körper homologer Reihen hat Ch. Winther (124, 125) den Begriff des „rationalen Dispersionskoeffizienten" eingeführt. Dieser berechnet sich als Quotient aus den Differenzen der spezifischen Drehungen für zwei Wellenlängen bei zwei verschiedenen Temperaturen zu $\frac{[\alpha]^{t_1}_{\lambda_1} - [\alpha]^{t_2}_{\lambda_1}}{[\alpha]^{t_1}_{\lambda_2} - [\alpha]^{t_2}_{\lambda_2}}$ und ist in homologen Reihen von Temperatur, Konzentration und Molekulargewicht unabhängig, bildet also für diese eine charakteristische Konstante.

Wie A. Hagenbach (45) auf Grund von Messungen Rupes gefunden hat, verlaufen die R.D.-Kurven von Stoffen homologer Reihen mit normaler R.D. durchaus ähnlich, so daß sich die Kurve eines Gliedes dieser Reihe aus der eines anderen Gliedes berechnen läßt. Gilt für ein Glied die Funktion $[\alpha] = \varphi(\lambda)$, so sind die R.D.-Kurven der anderen Glieder darstellbar durch $[\alpha]' = C'\varphi(\lambda)$; $[\alpha]'' = C''\varphi(\lambda)$; $[\alpha]''' = C'''\varphi(\lambda)$ usw. Die *C*-Werte werden als „spezifische Faktoren"

bezeichnet und verbinden gewissermaßen die Kurven einer homologen Reihe. Sie sind also die Quotienten zweier beliebiger $[\alpha]$-Werte der Reihe für die gleiche Wellenlänge: $C' = \frac{[\alpha_i]'}{[\alpha_i]}$, also z. B. $\frac{[\alpha_F]'}{[\alpha_F]} = \frac{[\alpha_C]'}{[\alpha_C]}$ usw. Daraus ergibt sich auch sofort die Konstanz des Dispersionskoeffizienten innerhalb homologer Reihen $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = \frac{[\alpha]'_F}{[\alpha]'_C}$. Für die Reihe der Methylenkampferderivate beträgt er z. B. im Mittel 2,310, die größte Abweichung davon zeigt das Methylderivat mit etwa 2 Proz., die durchschnittliche Abweichung ist 0,8 Proz.

b) Die relative R.D. und die charakteristische Wellenlänge. Nach Guye, Walden u. a. ist nicht nur der Dispersionskoeffizient, sondern auch die „relative R.D." $\frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C}{[\alpha]_D}$ innerhalb homologer Reihen annähernd konstant. So ist z. B. für die Derivate des Methylenkampfers $[\alpha]_F - [\alpha]_C \sim [\alpha]_D$. Diese Gesetzmäßigkeit läßt sich nach Hagenbach (45) noch etwas anders ausdrücken. Statt die relative R.D. anzugeben, kann man auch diejenige Wellenlänge λ_a angeben, für die $\frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C}{[\alpha]_a} = 1$ ist. λ_a wird als „charakteristische Wellenlänge" der betr. homologen Reihe bezeichnet; für sie ist die Drehung gleich der Differenz zwischen den Drehungen für die F- und die C-Linie. Um λ_a aus den gemessenen Drehungswerten zu berechnen, muß man die Funktion $[\alpha] = \varphi(\lambda)$ kennen. Hagenbach führt zu diesem Zweck die Stefansche Gleichung $[\alpha] = A + \frac{B}{\lambda^2}$ ein und erhält daraus den Ausdruck:

$$\frac{1}{\lambda_a^2} = \frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_{H_\delta}}{[\alpha]_C - [\alpha]_D}\left(\frac{1}{\lambda_C^2} - \frac{1}{\lambda_D^2}\right) + \frac{1}{\lambda_{H_\delta}^2}.$$

Lowry und Abram (69) errechnen aus der eingliedrigen Drudeschen Formel die Beziehung $\lambda_a^2 = \frac{\lambda_C^2 - (n-2)\lambda_F^2}{(n-1)^2}$, wobei $n = \frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ gesetzt ist.

Rupe, Akermann und Kägi (94, 96) haben die λ_a für eine große Anzahl von Stoffen homologer Reihen berechnet. Sie liegt im allgemeinen im Rot, für die Methylenkampferreihe z. B. bei 5988 Å, für die Reihe der Menthylester bei 6840 Å. Sie ist um so mehr nach Rot verschoben, je flacher die R.D.-Kurve verläuft; sie ist daher geeignet, in erster Annäherung ein Bild von dem Verlauf der R.D. zu geben. Weicht das λ_a bei einem Glied einer Reihe infolge einer Substitution merklich vom Normalwert der Reihe ab, so läßt dies darauf schließen, daß der eingeführte Rest die Eigenschaften des Asymmetriekomplexes wesentlich beeinflußt hat und daß die R.D. nicht mehr normal verlaufen wird. In solchen Fällen kann λ_a sogar imaginär werden.

Bei der Beurteilung der R.D. mit Hilfe der charakteristischen Wellenlänge bleibt jedoch immer zu berücksichtigen, daß diese keine physikalisch definierte Konstante darstellt, da sie ja von der Differenz zweier willkürlich gewählter Wellenlängen (F und C) abhängt. Sie ist daher in der Beurteilung des Zusammenhangs zwischen Drehung und Konstitution nur mit Vorbehalt zu verwenden. Wie Akermann (94) gezeigt hat, genügt der Wert von λ_a nicht immer zur Entscheidung, ob ein Stoff normal oder anomal bzw. komplex dispergiert; vielmehr können auch zwei Körper derselben Reihe mit verschiedenem λ_a durchaus normale R.D. zeigen, d. h. $f\left(\frac{1}{[\alpha]}, \lambda^2\right)$ ergibt gerade Linien. Zur Kennzeichnung der Anomalität der R.D. sind daher wohl starke Verschiebungen der charakteristischen Wellenlänge notwendig, aber nicht hinreichend. Der Grund dafür liegt darin, daß die rechtwinkligen Hyperbeln normaler R.D. mit verschiedenem λ_0 in der λ^2-Achse gegeneinander verschoben sind, so daß bei kleinem λ_0^2 der flache Teil der Hyperbel in den Meßbereich (F bis C) gelangt und λ_a groß wird, während bei großem λ_0^2 der steilere Teil der Kurve ein kleines λ_a ergibt. Hierdurch kommt der willkürliche Charakter der charakteristischen Wellenlänge zum Ausdruck.

Rupe (92) sieht in solchen Fällen, in denen zwar $f\left(\frac{1}{[\alpha]}, \lambda^2\right)$ gerade Linien ergibt, dagegen λ_a stark (mindestens um $\pm$ 150 Å) von dem für die betr. homologe Reihe geltenden Normalwert abweicht, einen neuen Anomalietypus, den er als „relativ anomale R.D." bezeichnet. Da es sich jedoch dabei, wie Rupe selbst angibt, immer um Substanzen handelt, in denen wegen der Anwesenheit ungesättigter Gruppen Störungen zu erwarten sind (z. B. β-Phenylzimtsäure-Menthylester, Diphenylmethylenkampfer u. a.), so ist es wahrscheinlich, anzunehmen, daß doch „komplexe" R.D. im Sinne Lowrys vorliegt, die sich ihrer Erkennung mittels der verhältnismäßig rohen graphischen Methode leicht entziehen kann (vgl. Hunter (52).)

c) Produkt der R.D. Da der Wert von λ_0^2 in der graphischen Darstellung der Hyperbel den Abstand der einen Asymptote von der $[\alpha]$-Achse angibt, so ist λ_0^2 ein Maß für die Verschiebung der Hyperbel längs der λ^2-Achse. Diese Verschiebung bedingt, wie schon bemerkt, den Zahlenwert der charakteristischen Wellenlänge,

Tabelle V.

Formel	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	k	λ_0^2 nach Akermann	λ_0^2 Endgliederformel	R.D.	λ_a in Å	P.R.D.	Abweichung vom Normalwert
$RC{=}O$	2,50	5,984	0,1079	0,1069	normal	5681	186,2	+47,2
$RC(OH)(C{\equiv}CH)$	2,0	6,443	0,0419	0,0419	„	6554	134,1	− 4,9
$RC(OH)(CH{=}CH_2)$	1,99	4,378	0,0408	0,0396	„	6585	133,0	− 6,0
$RC(OH)(CH_2{=}CH_3)$	1,93	9,298	0,0271	0,0279	„	6778	111,5	− 27,5
$RC(OH)(C{\equiv}C{-}C_6H_5)$	1,95	3,993	0,0304	0,0315	„	6727	117,4	− 21,6
$RC(OH)(CH{=}CH{-}C_6H_5)$ [1]	2,0	3,783	0,0417	0,0414	„	6558	133,9	− 5,1
$RC(OH)(CH{=}CH{-}C_6H_5)$	2,26	9,560	0,0836	0,0826	„	5984	173,1	+34,1
$RC(OH)(CH_2{-}CH_2{-}C_6H_5)$	1,85	1,915	0,0055	0,0080	anomal	7119	63,8	− 75,2
$RC{=}CH{-}CO{-}C_6H_5$	1,95	12,36	0,0335	0,0322	normal	6704	122,7	− 16,3
$RC(OH)(CO{-}CH_3)$	1,72	8,115	−0,0281	−0,0322	anomal	8131	—	—

$R = C_9H_{18} = CH_2\langle CH_2{-}CH\langle CH_3 \rangle CH{-}CH_2 \rangle C_3H_7$

1) Durch Reduktion des vorhergehenden.

und zwar zeigt sich, daß bei normaler R.D. λ_a und λ_0^2 sich umgekehrt proportional verhalten. Diese Beziehung benützt Rupe (93) zur Aufstellung einer weiteren Konstante $K = \lambda_a \cdot \lambda_0$, die er als „Produkt der R.D." (P.R.D.) bezeichnet und ebenfalls als unterscheidendes Charakteristikum für normale bzw. anomale R.D. heranzieht. Die P.R.D.-Werte sind innerhalb homologer Reihen für normal dispergierende Stoffe konstant; differieren die gefundenen Zahlen stark von diesen Normalwerten, so liegt anomale R.D. vor.

Für die Anwendbarkeit dieser Konstanten zur Charakterisierung einer aktiven Substanz gilt das in bezug auf λ_a Gesagte. Außerdem ist es nur möglich, das P.R.D. zu berechnen, wenn λ_0^2 positiv ist. Die Konstanz der P.R.D.-Werte ist jedoch auch innerhalb homologer Reihen im allgemeinen auf die Ester aktiver Säuren oder Basen beschränkt, bei denen die Beeinflussung des asymmetrischen Komplexes infolge der Entfernung der Substituenten eine verhältnismäßig geringe ist. In anderen Gruppen ähnlich gebauter Verbindungen treten daher auch erhebliche Differenzen in den P.R.D.-Werten auf, obgleich die R.D. in den meisten Fällen normal zu verlaufen scheint. (Vgl. Tabelle V.)

Im folgenden sind die besprochenen Konstanten für eine Reihe von Derivaten des Tetrahydrokarvons (97) zusammengestellt.

Weitere Anwendungen dieser Konstanten siehe bei Rupe und Jäggi (95), Rupe und Kopp (98), Rupe und Rinderknecht (100), Rupe und Vonaesch (102).

Der Gebrauch derartiger empirischer Kennzeichen ist natürlich wesentlich beeinflußt durch die bisher noch nicht zu allgemeiner Brauchbarkeit entwickelte Meßtechnik der R.D. im Ultravioletten. Es erscheint daher nötig, kurz auf den jetzigen Stand der Meßmethodik einzugehen, da von ihrer Weiterentwicklung auch das Tempo der theoretischen Klärung des Gebietes beeinflußt werden wird. —

III. Meßmethodik im Ultraviolett.

A. Allgemeines über Fehlerquellen in optischen Anordnungen.

Die Empfindlichkeit der Methodik zur Bestimmung von Drehungswinkeln ist, unabhängig vom Spektralgebiet, innerhalb dessen die Messung stattfindet, von 3 Faktoren abhängig:

a) Von der Korrektheit des Strahlengangs und der einwandfreien Justierung des Apparats.

b) Von der Güte, insbesondere der Homogenität des verwendeten optischen Materials, in erster Linie des Kalkspats der Polarisationsprismen, ferner der Verschlußplatten der Flüssigkeitsröhren, der Linsen und der Prismen des Spektralapparats bzw. des Monochromators.

c) Von der Reinheit des Lichtes.

Je nachdem im ultraroten, sichtbaren oder ultravioletten Bereich gearbeitet wird, ist die Beeinflusssung der Genauigkeit des Resultats durch Fehler in einer dieser Voraussetzungen mehr oder weniger groß, jedoch im allgemeinen niemals zu vernachlässigen. Daher soll im folgenden die Brauchbarkeit der einzelnen, bis heute entwickelten Methoden stets unter Berücksichtigung dieser Fragen diskutiert werden. Zu diesem Zweck sind einige, allgemeingültige Bemerkungen vorauszuschicken.

Zu a). Die Vorsichtsmaßnahmen, die bei der Einrichtung des Strahlengangs und der Justierung des Polarimeters zu treffen sind, sind eingehend von O. Schönrock (5) beschrieben. Für eine einwandfreie Anordnung des Apparats dienen folgende Kriterien: Bei korrektem Strahlengang dürfen weder durch inhomogene Helligkeitsverteilung der Lichtquelle noch durch falsche Augenstellung Schwankungen in der gleichmäßigen Beleuchtung des Gesichtsfeldes oder in der Nullstellung eintreten. Die beiden Nullpunkte müssen ziemlich genau um 180° voneinander entfernt liegen, die Abweichungen sollen höchstens 0,03° betragen und die Auslöschung soll auch bei Beleuchtung mit starkem weißen Licht vollständig sein. Die letzte Forderung ist natürlich außer durch richtige Justierung hauptsächlich durch die Beschaffenheit der verwendeten Prismen bedingt. Als solche kommen vor allem Glan-Thompson-Prismen in Frage, die für Messungen im Ultraviolett Glyzerin- oder Rizinusölkittung besitzen müssen und die sich durch ein sehr gleichmäßiges Gesichtsfeld und großen Öffnungswinkel (22°) auszeichnen (vgl. H. Schulz 6, Seite 379 ff.). Ebenso sind die Prismen nach Sénarmont und Dove im Verein mit einem Lippichschen Halbprisma brauchbar, bei denen besondere Sorgfalt auf die Ausblendung der außerordentlichen Strahlen zu legen ist (vgl. Schönrock (5).) Der Polarisator nach Schönrock besitzt einen festen Halbschatten, hat aber den Vorteil, symmetrisch gebaut zu sein, so daß in beiden Teilen des Gesichtsfeldes gleiche Lichtintensität herrscht, was besonders für das weitere Ultraviolett wichtig ist. Die Verwendung von Glan-Prismen mit Luftzwischenschicht ist auf solche Fälle beschränkt, in denen das Lichtbündel sehr gut parallel ist, da ihr Öffnungswinkel nur 7° beträgt. Außerdem treten hier leicht Störungen infolge einer geringen Keilwirkung der Luftschicht auf, wenn ihre Begrenzungsflächen nicht genau parallel sind.

Zu b) und c). Die optische Homogenität der verwendeten Linsen und Prismen wird besonders dann wichtig, wenn diese für das ultraviolette Spektralgebiet aus Quarz bzw. Quarzflußspat bestehen. Innere und äußere Unreinheiten in Form von Schlieren, Bläschen oder Fremdteilchen, Staub u. a. begünstigen die diffuse Zerstreuung des Lichtes und verursachen dadurch ein unreines Spektrum. Dieses sog. „falsche" Licht, das infolge von Beugung und Reflexion an den zahlreichen Flächen stets mitaustritt, bildet eine der wichtigsten Fehlerquellen bei polarimetrischen Messungen. Im Sichtbaren verursacht es eine allgemeine Aufhellung des Gesichtsfeldes in der Auslöschungsstellung des Halbschattens und in physiologisch schwächer wirkenden Spektralgebieten eine verschiedene Färbung der einzelnen Teile des Gesichtsfeldes, die erhebliche Einstellungsfehler hervorrufen kann; bei photographischen oder lichtelektrischen Messungen können diese Fehler infolge der sehr verschiedenen spektralen Empfindlichkeit der Platten bzw. Photozellen (vgl. H. v. Halban und J. Eisenbrand (47)) noch größer sein.

Es ist nun möglich, die Reinigung des Lichtes vor dem Eintritt in das Polarimeter beliebig weit zu treiben, am besten durch doppelte spektrale Zerlegung mittels zweier Monochromatoren und außerdem noch durch Einschalten von Filtern; dagegen wird man sich im allgemeinen damit begnügen müssen, weißes Licht nach dem Durchgang durch das Polarimeter einfach spektral zu zerlegen, wobei man ein reines Spektrum nicht erwarten kann. Daher ist für exakte Messungen das erstere Verfahren stets vorzuziehen. Aus dem gleichen Grunde ist es vorteilhafter, statt einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum solche mit Linienspektren zu verwenden. Ferner ist bei zusammengesetzten Linien der optische Schwerpunkt zu berücksichtigen, was besonders bezüglich der viel gebrauchten Natrium-*D*-Linie zu beachten ist (5). Als Lichtfilter eignen sich vor allem die Jenaer Farbgläser von Schott u. Gen., die sich durch hohe

Unveränderlichkeit und Gleichmäßigkeit auszeichnen (5)[1]).

Für exakte Messungen im sichtbaren Spektralgebiet kommt ausschließlich die Methode von Lippich in Frage, die das Halbschattenprinzip mit allen aus der Verwendung monochromatischen Lichtes sich ergebenden Vorteilen vereinigt. Sie läßt einen so hohen Grad von Genauigkeit erreichen, daß die Fehler in der Bestimmung des Drehungswinkels klein gemacht werden können gegenüber den Fehlern anderer Beobachtungsgrößen (Troglänge, Temperatur, Konzentration, Dichte usw.). Da sie in allen einschlägigen Lehrbüchern beschrieben ist, braucht hier nicht näher darauf eingegangen werden[2]). —

Die Methodik im Ultraviolett ist erst in neuerer Zeit zu einer vergleichbaren Genauigkeit entwickelt worden. Die ältesten, von Soret und Sarasin (105), van Schaik (103) und Borel (20) angegebenen Fluoreszenzmethoden beruhen auf der Verwendung eines Fluoreszenzschirms bzw. eines fluoreszierenden Okulars zur Beobachtung des ultravioletten Spektrums. Wegen der Schwäche des Fluoreszenzlichtes ergeben sie Einstellungsfehler von etwa 1° und kommen daher für genaue Messungen nicht in Frage. Dagegen sind sowohl photographische als auch lichtelektrische Methoden bis zu außerordentlicher Präzision durchgebildet worden.

B. Photographische Methoden.

a) Allgemeines. Zuerst wurde die photographische Platte von P. Joubin (54) an Stelle des Fluoreszenzschirms eingeführt; da er jedoch mit gekreuzten Nicols arbeitete, ist seine Methode ebenfalls noch wenig empfindlich. In der Anordnung von Nutting (83a) durchsetzt das Licht 2 am Kollimatorspalt sitzende Halbprismen aus Links- bzw. Rechtsquarz. Dadurch entsteht für jede Spektrallinie eine Serie von hellen und dunklen Streifen, deren Abstand sich mit dem Azimut der Schwingungsebenen von Polarisator und Analysator ändert und daher ein Maß für die Drehung bildet. Auch hier ist der relative Fehler noch sehr beträchtlich. Die maximale Empfindlichkeit läßt sich auch in der photographischen Polarimetrie nur mit Hilfe des Halbschattenprinzips erreichen. Gegenüber visuellen Messungen ergeben sich folgende Vorteile: Erstens werden alle mit der direkten Beobachtung verbundenen subjektiven Fehlerquellen ausgeschaltet, zweitens vermag die Platte innerhalb eines sehr weiten Spektralbereiches kleine Beträge an Lichtenergie über längere Zeiten zu summieren, während das Auge auf die Erfassung momentaner Energiewerte beschränkt bleibt. Daraus folgt, daß die photographische Methode auch mit wenig intensiven Lichtquellen (schwachen Spektrallinien) genaue Drehungswerte liefern kann. Andererseits haben alle photographischen Methoden den Nachteil, daß die Genauigkeit der Messung auf der gleichmäßigen Empfindlichkeit der photographischen Schicht beruht, denn der gefundene Wert ergibt sich ja aus dem photometrischen Vergleich der Schwärzung an verschiedenen Stellen der Platte. Weigert (10) gibt an, daß nebeneinander liegende, mit gleicher Lichtintensität gleich lange belichtete Plattenstellen bei gleichzeitiger Entwicklung Unterschiede bis zu etwa 5 Proz. in der Lichtschwächung zeigen.

Der Einfluß dieses Fehlers ergibt sich durch folgende Überlegung: Die mit Halbschattenapparaten erreichbare Genauigkeit wird durch die Empfindlichkeit bestimmt, mit der man die gleiche Flächenhelligkeit der beiden Gesichtshälften einstellen kann. Bezeichnet u die Differenz in der Flächenhelle der beiden Felder in Prozenten, wenn der Analysator um einen kleinen Winkel $d\beta$ aus der wahren Nullage herausgedreht wird, so hat man die Beziehung $u = 400\, d\beta \cdot \operatorname{ctg} \frac{\varepsilon}{2}$, wo ε den Halbschatten bedeutet. Dafür kann man in erster Näherung schreiben $u = \frac{800\, d\beta}{\varepsilon}$ (5). Der Einstellungsfehler wird also am kleinsten, wenn $u \cdot \varepsilon$ ein Minimum wird. Nun entsprechen bei visuellen Messungen die mittleren Einstellungsfehler des Analysators auf gleiche Flächenhelligkeit einer photometrischen Genauigkeit von etwa $u = 1$ Proz. $d\beta$ wird also umso kleiner, je stärker die Lichtquelle ist und je kleiner man demgemäß ε wählen kann. Da jedoch u bei photographischen Messungen etwa 5 Proz. beträgt, so müßte man ε entsprechend 5mal kleiner wählen, damit die gleiche Einstellungsgenauigkeit erreicht wird. Es läßt sich also prinzipiell der Einstellungsfehler ebenso klein machen, wie bei direkter Beobachtung, doch bedingt dies im allgemeinen eine bedeutende Verlängerung der Belichtungszeit und damit Störungen durch andere Einflüsse (Streulicht). Im folgenden werden nun die einzelnen entwickelten Apparatetypen besprochen, zunächst die Halbschattenmethoden im engeren Sinn, sodann spezielle Anordnungen.

b) Halbschattenmethoden. Die erste photographische Halbschattenmethode wurde von

1) Neuerdings haben Weigert u. Staude (120, 121) die „Monochrome" von Christiansen zu Universalfiltern ausgebildet, die in vielen Fällen, besonders was Lichtstärke anlangt, den gewöhnlichen Filtern überlegen sind.

2) Die Methoden zur Drehungsmessung im Ultrarot sind bei Schönrock (5) zusammengestellt.

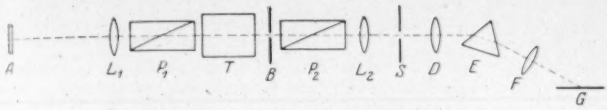


Fig. 8. Photographisches Halbschattenpolarimeter.

Voigt (58) beschrieben; später haben sie Darmois (33), Mallemann (82), Lowry (67), Schönrock (5) und Kuhn (55) erweitert und verbessert. Das gemeinsame Prinzip dieser Anordnungen geht aus Fig. 8 hervor.

P_1 ist der feststehende Halbschattenpolarisator. P_2 der mit Teilkreis versehene Analysator, T die aktive Substanz, L_1 entwirft ein Bild der Lichtquelle A in der Ebene der Blende B, L_2 bildet den Polarisator P_1 im Spalt S des Spektrographen DEF ab. Dieser entwirft auf der Platte G ein Spektrum, das durch die horizontal liegende Trennungslinie des Halbschattens in zwei übereinander liegende Hälften geteilt erscheint, die in der Nullstellung des Polarisators gleich hell sind. Letztere wird (nach roher Einstellung mit Hilfe einer fluoreszierenden Mattscheibe) ermittelt, indem man eine Anzahl von Aufnahmen macht, zwischen denen der Analysator jeweils um einen kleinen Winkel (etwa 1°) gedreht wird. Man photometriert die Aufnahmen im Registrierkomparator und findet durch Interpolation diejenige heraus, die der Nullstellung entspricht.

Wird nun die aktive Substanz eingeschaltet und der Analysator um bestimmte Winkel gedreht, so gibt es auf jeder Aufnahme eine Wellenlänge, bei der die übereinander liegenden Hälften des Spektrums gleich hell sind. Die zugehörige Stellung des Analysators gibt die Drehung für diese Wellenlänge an. Dies gilt zunächst nur für kontinuierliche Spektra. Zur richtigen Ablesung der Wellenlängen photographiert man oben und unten auf der Platte ein bekanntes Linienspektrum mit. Zur Eliminierung örtlicher Plattenfehler macht man mehrere Aufnahmen bei derselben Analylatorstellung und vergleicht sie im Photometer.

Die von den einzelnen Autoren angegebenen Ausführungsformen unterscheiden sich im wesentlichen nur in der Auswahl verschiedener Prismenarten; auch werden Polarisator und Analysator zuweilen in ihrer Stellung vertauscht. Vorteilhaft ist besonders die Verwendung des Schönrockschen Polarisators, der für beide Gesichtshälften gleiche Absorption zeigt, so daß auch in den Spektralgebieten, die der Grenze der Lichtdurchlässigkeit von Kalkspat nahe kommen (etwa 220 mμ) keine Nullpunktsverschiebungen eintreten können.

Sehr wichtig ist die gleichmäßige Beleuchtung des Kollimatorspaltes S, da Intensitätsschwankungen systematische Fehler hervorrufen müssen. Daher darf auch die Lichtquelle nicht direkt in der Spaltebene abgebildet werden. Lowry (71) verwendet deshalb einen Polarisator mit dreiteiligem Gesichtsfeld, der Ungleichmäßigkeit der Beleuchtung sofort dadurch verrät, daß die Intensität der Schwärzung im oberen und unteren Drittel nicht die gleiche ist.

Will man noch in Spektralgebieten unterhalb von 220 mμ messen, so muß man Quarzprismen verwenden, für die vor kurzem W. Kuhn (55) eine brauchbare Form angegeben hat. Polarisator und Analysator bestehen aus je einem Rochon- bzw. Sénarmont-Prisma aus Quarz (Fig. 9). Ersteres besitzt, ähnlich wie der Polarisator nach Schönrock einen festen Halbschattenwinkel. Die Achsenrichtungen des Quarzes sind durch Schraffierung angedeutet. Die Divergenz der beiden austretenden Strahlen (ordentlicher und außerordentlicher Strahl) hängt von dem Verhältnis der Länge zur Öffnung des Prismas ab. Die Dimensionen des Polarisators und der Blende B sowie ihre Entfernung sind daher so zu wählen, daß das seitlich abgelenkte Bild

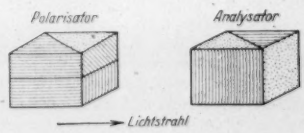


Fig. 9. Polarisationsprismen aus Quarz.

des außerordentlichen Strahls vollständig ausgeblendet wird. Der Analysator muß so angeordnet sein, daß der Prismenteil, in dem der Strahl parallel zur Achse des Quarzes läuft, dem Spektrographen zugewendet ist. Andernfalls durchläuft das Lichtbündel vor seiner neuerlichen Aufspaltung in seinen verschiedenen Teilen verschiedene Strecken des Quarzes parallel zur Achse und erfährt eine ungleichmäßige Drehung seiner Polarisationsebene, was bei der nachfolgenden Aufspaltung einen verschiedenen Grad der Auslöschung hervorrufen würde. Ferner ist zu berücksichtigen, daß das Licht infolge der Eigenaktivität des Quarzes nicht linear, sondern schwach elliptisch polarisiert wird (8, S. 811ff.). Um eine möglichst vollkommene Auslöschung zu erhalten, muß man daher die beiden Prismen aus entgegengesetzt drehendem Quarz herstellen. —

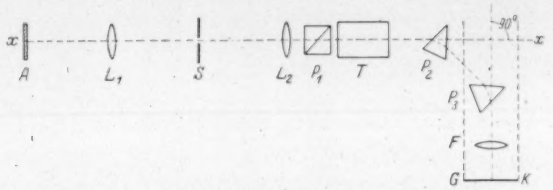


Fig. 10. Spektropolarimeter nach Cotton-Descamps.

Benutzt man bei den bisher beschriebenen Methoden kein kontinuierliches, sondern ein Linienspektrum, so wird gleiche Helligkeit der beiden Spektrenhälften gerade an der Stelle einer Spektrallinie nur zufällig auftreten. Es werden daher in der Nähe des vermuteten Drehungswinkels nochmals eine Anzahl Aufnahmen notwendig, zwischen denen der Analysator um entsprechend kleinere Winkel gedreht wird. Die relative Genauigkeit der Messung hängt naturgemäß von dem Verhältnis dieser willkürlich zu wählenden Winkel zur absoluten Größe der Drehung ab. Während z. B. Landau (58) bei der Messung kleiner magnetischer Drehungen in der Nähe der Auslöschungsstellen Aufnahmen in Intervallen von 3′ macht, erreicht Lowry (71) bei der Bestimmung der R.D. einer Quarzsäule von $^1/_2$ m Länge infolge der außerordentlich hohen Drehungen (12 000—100 000°) schon mit Intervallen von 2—3° eine Genauigkeit von 0,002° pro mm Quarz. Weiterhin ist für die Empfindlichkeit der Methode sehr wichtig, daß die Expositionszeit so gewählt wird, daß die Schwärzungen auf den linearen Teil der Schwärzungskurve fallen. Über- und Unterexpositionen lassen alle feineren Unterschiede verschwinden.

Die besprochenen Formen der photographischen Methoden sind also zweifellos gut geeignet, rasch ein Bild vom Verlauf der R.D. zu geben, erfordern aber für exakte Messungen eine entsprechend größere Anzahl von Aufnahmen, wodurch in diesem Fall ihre Ausführung umständlich wird.

c) Methode von Cotton und Descamps. Um ein schnelleres Meßverfahren zu erreichen, haben Cotton und Descamps (32) ein photographisches Spektropolarimeter konstruiert, mittels dessen man nicht eine begrenzte Anzahl von Aufnahmen für bestimmte feste Werte der Analysatorstellung erhält, sondern für jede Spektrallinie eine kontinuierliche Kurve der Intensitätsänderungen, die durch gleichmäßige Drehung des Analysators hervorgerufen werden (Fig. 10).

Die Bezeichnungen sind die gleichen wie in Fig. 8. Die Methode ist keine Halbschattenmethode im üblichen Sinne; als Polarisator P_1 dient ein gewöhnliches Glan-Prisma, der Spalt S befindet sich daher in der Brennebene von L_2. Als Analysator dient das erste Prisma des Spektrographen. Es besteht aus Kalkspat, dessen optische Achse parallel zur brechenden Kante verläuft. Von den beiden entstehenden Spektren wird nur das ordentliche verwendet. P_3 besteht aus Quarz und sein brechender Winkel ist so gewählt, daß die Ablenkung für den Bereich des mittleren Ultraviolett (3025 Å) gerade 90° beträgt, wenn beide Prismen die Stellung minimaler Ablenkung haben. Der Quarz-Flußspatachromat F entwirft dann für jede Spektrallinie ein Bild des Spaltes S auf dem Film G. Die Stücke S, P_2, P_3 und F sind fest auf derselben Platte montiert und werden um die Achse xx gedreht. Dann beschreibt jedes der Bilder auf dem in einer zylindrischen Kassette K liegenden Film einen Kreis senkrecht zur Zeichenebene, der an der Auslöschungsstelle ein Minimum an Intensität besitzt. Man läßt in praxi den beweglichen Teil des Apparates anstatt voller Umdrehungen hin- und hergehende Schwenkungen von etwa 60° ausführen und bringt gleichzeitig oben und unten auf dem Film durch geeignete Belichtung Marken an, deren Abstand einer genau bekannten Drehung entspricht. Man erhält das Drehungsvermögen der Substanz für jede Linie direkt aus der Entfernung des Intensitätsminimums von einer dieser Marken, wenn auf einem zweiten Film die Nullstellung mit den gleichen Marken aufgenommen wird.

Fig. 11 zeigt die Wiedergabe einer Aufnahme, die mit einer etwa 5proz. wässerigen Weinsäure erhalten wurde. Wie man sieht, ist die Methode geeignet, rasch mit einer einzigen Aufnahme ein Bild von dem allgemeinen Charakter der R.D.-Kurve zu geben. Zur genauen Bestimmung der einzelnen Drehungswerte selbst sind dagegen wiederum mehrere Aufnahmen erforderlich wegen der sehr verschiedenen Intensität der einzelnen Linien. Das Minimum der Schwärzung längs jeder Kurve wird am besten mit einem selbstregistrierenden Mikrophotometer bestimmt.

Die Empfindlichkeit dieser Methode ist gegeben durch die Genauigkeit, mit der man das Minimum der Schwärzung bestimmen kann. Sie

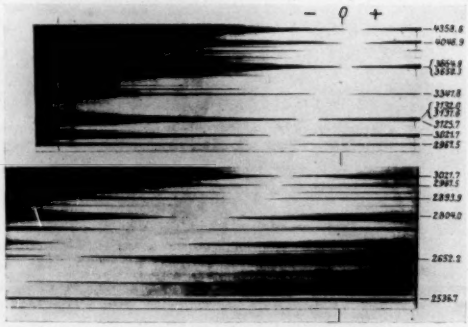


Fig. 11. R. D. der Weinsäure.

ist daher in erster Linie abhängig von der Gleichmäßigkeit des photographischen Materials und läßt sich nicht über die durch Empfindlichkeitsschwankungen der Schicht gegebene Grenze hinaus steigern. Die größte äußere Fehlerquelle bildet diffuses Licht, das zur Schleierbildung führen könnte. Die Prismen sind deshalb mit absorbierenden Schirmen umgeben, außerdem geht die Strahlung vom Objektiv F bis zum Film durch einen geschwärzten Tubus, der an der Bewegung teilnimmt und so schmal ist, daß er gerade das Spektrum entwerfen läßt. Wie Descamps (35) angibt, rufen auch geringe Inhomogenitäten in den aus geschmolzenem Quarz bestehenden Verschlußplatten der Flüssigkeitsröhren sehr störende Effekte hervor, da sie eine Depolarisation des Lichtes und dadurch ebenfalls „falsches" Licht verursachen. Für genaue Messungen ist ferner eine sehr konstant brennende Lichtquelle erforderlich, weshalb die Methode zunächst auf die Verwendung des Hg-Bogens beschränkt blieb. Als maximalen Fehler bei der Bestimmung des Drehungswinkels geben die Verfasser $\pm 0{,}02^0$ an. Bezüglich der Einzelheiten im mechanischen Aufbau des Apparats sei auf die Originalliteratur verwiesen.

d) Methode von Bruhat und Pauthenier. Schließlich haben Bruhat und Pauthenier (26) eine photographische Methode angegeben, die sich von den übrigen prinzipiell darin unterscheidet, daß monochromatisches Licht zur Drehungsmessung verwendet wird. Sie ist daher besonders für Präzisionsmessungen geeignet, erfordert aber andererseits ein sehr zeitraubendes Verfahren, da für jede Spektrallinie eine Anzahl Aufnahmen gemacht und photometriert werden muß.

Die spektrale Reinigung des Lichtes (Hg-Lampe) geschieht durch einen Doppelmonochromator. Im übrigen ist die Anordnung die gleiche

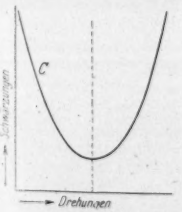


Fig. 12.

wie in Fig. 8, in umgekehrter Reihenfolge, jedoch wird kein Halbschattenprisma benutzt. Das Lichtbündel verläuft praktisch parallel, so daß sich die Verwendung von senkrecht zur Achse geschnittenen Quarzplatten als Verschluß der Flüssigkeitsröhren ermöglicht. Die letzte Linse entwirft ein Bild der Lichtquelle von etwa $^1/_2$ mm Durchmesser auf der Platte. Man macht in der Nähe der Auslöschungsstellung eine Reihe von Aufnahmen dieses Bildes mit genau gleicher Belichtungszeit, wobei der Analysator immer um den gleichen Winkel weitergedreht wird. Trägt man dann die im Photometer ermittelten Schwärzungen der einzelnen Bilder auf in Abhängigkeit von den Drehungen des Analysators, so erhält man eine Kurve C (Fig. 12), deren vertikaler Durchmesser die Stelle der Auslöschung angibt [1]). Die Lage dieses Durchmessers läßt sich mit Hilfe derjenigen Punkte der Kurve am genauesten bestimmen, die einer normalen Schwärzung der Platte entsprechen und die durch Verlängerung der Belichtungszeit und Verbreiterung des Lichtbündels beliebig nahe an das Minimum verlegt werden können. In diesem Sinne ist die Methode ebenfalls eine Halbschattenmethode, wobei die Differenz zwischen dem wahren Drehwert α und dem Winkel der normalen Schwärzung dem Halbschatten entspricht. Die Verfasser wählen die Belichtungszeiten so (1—5 Minuten), daß die Differenz 10—40′ beträgt. Unter diesen Bedingungen läßt sich die Achse der Kurve und damit die Drehung nach ihrer Angabe auf $^1/_{10}$′ genau bestimmen. Ein Kriterium für die Genauigkeit der Messung ist die völlige Symmetrie der Kurve C. In den meisten Fällen sind die durch Temperaturschwankungen und Bestimmung der Troglänge hervorgerufenen Fehler bedeutend größer. So verursachen Längenänderungen der Küvetten von $1\,\mu$ im weiteren Ultraviolett Drehungsunterschiede von mehreren Minuten (27).

C. Lichtelektrische Methode.

Die Messung optischer Drehungen mittels photoelektrischer Zellen ist der Messung mit dem Auge insofern vergleichbar, als es sich hier auch um die Bestimmung momentaner Energiewerte handelt, wobei die Zelle noch gegenüber dem Auge den Vorteil hat, daß sie auf absolute Intensitäten anspricht, während für das Auge die Flächenhelligkeit maßgebend ist. Es wäre daher prinzipiell richtig, sich bei dieser Methode aller der Vorteile zu bedienen (monochromatisches Licht, Halbschattenprismen, Linienspektren usw.),

1) Ein ähnliches Verfahren zur genauen Festlegung der Auslöschungsstellung wird von Lowry und Vernon (78a) angegeben. Diese tragen das Verhältnis der Schwärzungsintensitäten in den inneren und äußeren Teilen des dreiteiligen Gesichtsfeldes, das in der Auslöschungsstellung 1 betragen muß, auf in Abhängigkeit von den Analysatordrehungen und können so durch Interpolation die Drehung auf $0{,}005^0$ genau bestimmen.

die Drehungsmessungen im sichtbaren Gebiet so überaus exakt auszuführen gestatten, und lediglich die visuelle Beobachtung durch eine Registrierung mittels Photozelle und Elektrometer zu ersetzen. Dieses Prinzip ist bis heute infolge technischer Schwierigkeiten noch nicht restlos durchgeführt worden und daher ist die photoelektrische Methode noch weiterer Entwicklung fähig. Jedoch erreicht die Methode, wie sie von v. Halban und Mayrhofer (49, vgl. auch 46, 48, 50) angegeben und erstmalig zu Messungen benutzt wurde, bereits eine Genauigkeit, die der der photographischen Methoden in keiner Weise nachsteht. Fig. 13 zeigt die Meßanordnung.

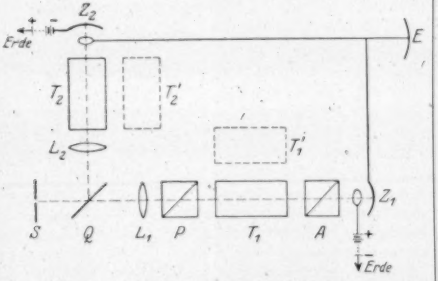


Fig. 13. Meßanordnung zur Drehungsmessung mittels Photozellen.

Aus dem Spalt S eines Monochromators fällt das Licht auf eine unter 45° zur optischen Achse des Apparats geneigte Quarzplatte Q, die einen Teil des Lichtes (etwa 10 Proz.) nach der Seite reflektiert, den übrigen Teil durchläßt. Dadurch erhält man zwei völlig getrennte Lichtbündel von konstantem Intensitätsverhältnis, die durch die Quarzlinsen L_1 und L_2 parallel gemacht werden. Diese Teilung des Lichtwegs hat den Zweck, die Messungen von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle unabhängig zu machen, zu welchem Zweck man die am Ende der beiden Lichtwege entstehenden Photoströme i_1 und i_2 gegeneinander schaltet. Der in der „Meßzelle" Z_1 entstehende Photostrom wird also durch den Strom der „Kompensationszelle" Z_2 kompensiert, und zwar wird die Kompensation durch Veränderung der an den Zellen liegenden Spannungen bewirkt. Die Methode stellt also eine Nullmethode dar; das Elektrometer E dient als Nullinstrument. Die Stärke des von den beiden Prismen P und A (Glansche Luftprismen) durchgelassenen Lichtes ist proportional $\cos^2 \alpha$, wenn α das Azimut der Schwingungsebenen beider Prismen bezeichnet. Sie ist am empfindlichsten gegen kleine Änderungen dieses Winkels, wenn dieser 45° beträgt, da in diesem Fall $\frac{d(\cos^2 \alpha)}{d\alpha}$ ein Maximum ist; man wird daher möglichst in der Nähe dieser Stelle messen, um die Empfindlichkeit der Methode auszunützen.

Der Gang einer Messung ist folgender: Man füllt die beiden gleich langen Tröge T_1 und T_2 mit reinem Lösungsmittel und kompensiert die Photoströme auf Null. Ersetzt man dann das Lösungsmittel in beiden Zweigen durch die Tröge T_1' und T_2' mit der aktiven Lösung, so wird die Lichtintensität geändert, und man muß den Analysator so lange nachdrehen, bis wieder Kompensation erreicht ist. Der abgelesene Winkel gibt die Drehung der aktiven Substanz an. Die Tröge T_2 haben den Zweck, die Messung von dem Einfluß der Absorption freizumachen, die sonst ebenfalls eine Änderung in dem Intensitätsverhältnis beider Lichtströme hervorrufen und dadurch eine Drehung vortäuschen würde. In der Apparatur von v. Halban und Mayrhofer wurde der Polarisator P gedreht und der Analysator A stand fest, damit stets Licht gleicher Schwingungsrichtung auf die Zelle falle. Diese Anordnung ist jedoch theoretisch nicht einwandfrei, da das aus Q austretende Licht infolge der Brechungen und Reflexionen innerhalb des Monochromators und der Quarzplatte Q zu erheblichem Teil (linear oder elliptisch) polarisiert ist. Es können deswegen beim Drehen von P bereits ohne die aktive Substanz Intensitätsänderungen eintreten, die ebenfalls als Drehung gemessen werden würden. Daher ist es notwendig, den Polarisator P fest anzuordnen und A zu drehen. Sollte die Abhängigkeit des Photostromes von der Schwingungsrichtung des auffallenden Lichtes stören, so wäre die Zelle Z_1 mit dem Analysator A gemeinsam zu drehen.

Der hauptsächliche Vorteil dieser Methode gegenüber den photographischen Methoden besteht darin, daß sie eine wirkliche Nullmethode darstellt, so daß alle Fehlerquellen fortfallen, die sich aus der bisher niemals gänzlich zu vermeidenden Inkonstanz der Lichtquelle ergeben. Die notwendige Konstanz der an den Zellen liegenden Spannungen läßt sich mit Hilfe guter Akkumulatoren leicht verwirklichen. Die Methode erlaubt ferner eine raschere und weniger umständliche Messung; außerdem ist es möglich, diese ohne größeren Zeitverlust beliebig oft zu wiederholen und durch Mittelbildung zu verfeinern. Schließlich werden alle durch akzidentelle Doppelbrechung oder Unreinheiten der Quarzverschlußplatten auftretenden und bei photographischen Messungen außerordentlich störenden Fehlerquellen durch den sog. „Trogfehler" eliminiert, den man vor der Messung ermittelt, indem man sämtliche 4 Tröge mit reinem Lösungsmittel füllt

und die durch Vertauschen derselben auftretenden Intensitätsänderungen der Photoströme bestimmt. Dem stehen die Nachteile gegenüber, daß die spektrale Empfindlichkeit der Zellen stark von einer Zelle zur anderen variiert; in Fig. 14 sind

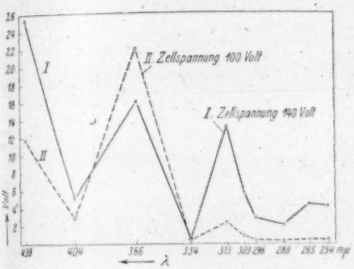


Fig. 14. Vergleich der Lichtempfindlichkeit zweier Photozellen.

die bei gleicher Belichtungsintensität auftretenden Kompensationsspannungen für die Photoströme zweier Kalium-Argon-Zellen für verschiedene Wellenlängen des *Hg*-Bogens aufgetragen. Da ferner auch die Empfindlichkeit der einzelnen Zelle bei verschiedenen Wellenlängen sehr verschieden ist, so muß auf die Reinheit des monochromatischen Lichtes der größte Wert gelegt werden, was im allgemeinen nur auf Kosten der Intensität geschehen kann, die andererseits für die Empfindlichkeit der Methode sehr wesentlich ist. Da diese jedoch, wie schon erwähnt, noch sehr ausbaufähig ist, so ist zu erwarten, daß sie in Zukunft für exakte Messungen immer mehr an Bedeutung gewinnen wird. —

IV. Literaturverzeichnis.

A. Zusammenfassende Arbeiten.

1) H. Großmann u. M. Wreschner, Die anomale Rotationsdispersion. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 1922.
2) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. 1008.
3) H. Ley, Polarisation und chemische Konstitution. Handb. d. Physik **20**, 1928.
4) H. Rupe, Drehungsvermögen der organischen Verbindungen. Journ. chim. phys. **20**, 87, 1923.
5) O. Schönrock, Polarimetrie. Handb. d. Physik **19**, 1928.
6) H. Schulz, Polarisation des Lichtes. Handb. d. experim.-Physik **18**, 1928.
7) G. Szivessy, Methoden zum Nachweis elliptischer Polarisation. Handb. d. Physik **19**, 1928.
8) —, Kristalloptik. Handb. d. Physik **20**, 1928.
9) P. Walden, Über das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper, Vortrag. Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **38**, 389, 1905.
10) F. Weigert, Optische Methoden der Chemie 1927.
11) K. L. Wolf u. K. F. Herzfeld, Absorption und Dispersion. Handb. d. Physik **20**, 1928.
12) R. W. Wood, Physical Optics. New York 1911.

B. Originalarbeiten.

13) Arndtsen, Ann. Chim. Phys. **54**, 421, 1858.
14) W. T. Astbury, Nature **114**, 122, 1924.
15) P. C. Austin u. J. R. Park, Journ. chem. Soc. London **127**, 1926, 1925.
16) J. B. Biot, Mem. Acad. Sci. **2**, 41 u. 91, 1817.
17) H. B. Biot, Compt. rend. Acad. Sci. **2**, 542, 1836.
18) J. B. Biot, Ann. Chim. Phys. **59**, 206, 1860.
19) L. Boltzmann, Pogg. Ann. Jubelband. 1874, S. 128.
20) A. Borel, Arch. Sci. Physiques nat., Genève (4) **16**, 24, 1903.
21) M. Born, Physik. Zeitschr. **16**, 251, 1915.
22) —, Ann. Phys. **55**, 177, 1918.
22a) — und P. Jordan, „Elementare Quantenmechanik", § 47. 1929.
23) G. Bruhat, Ann. Phys. 9. série **2**, 417, 1915.
24) —, Ann. Phys. 9. série **3**, 232, 1915.
25) — u. R. Legris, Ann. Phys. 10. série **13**, 5, 1930.
26) — u. M. Pauthenier, Compt. rend. Acad. Sci. **182**, 888, 1926.
27) — u. M. Pauthenier, Compt. rend. Acad. Sci. **182**, 1024, 1926.
28) F. Bürki, Helv. Chim. Acta **7**, 163, 1924.
29) —, Helv. Chim. Acta **7**, 759, 1924.
30) A. Cotton, Ann. Chim. Phys. 7. série **8**, 347, 1896.
31) —, Compt. rend. Acad. Sci. **153**, 245, 1911.
32) — u. R. Descamps, Compt. rend. Acad. Sci. **182**, 22, 1926.
33) E. Darmois, Ann. de Phys. **10**, 70, 1928; Ann. de Chimie et Phys. 8. série **22**, 247, 1911.
34) R. Descamps, Compt. rend. Acad. Sci. **184**, 1543, 1927.
35) R. Descamps, Revue d'Optique **5**, 481, 1926.
36) P. Drude, Wied. Ann. **48**, 536, 1893.
37) —, Lehrbuch der Optik. 2. Aufl., 1906.
38) Chr. Füchtbauer, Physik. Zeitschr. **21**, 322, 1920.
39) R. Gans, Zeitschr. f. Physik **27**, 164, 1924.
40) —, Ann. d. Physik. **79**, 547, 1926.
41) D. Gernez, Ann. de l'École norm. **1**, 1, 1864.
42) F. Gray, Phys. Rev. **7**, 462, 1916.
43) A. Gumprich, Physik. Zeitschr. **24**, 434, 1923.
44) Ph. A. Guye, Compt. rend. Acad. Sci. **110**, 714, 1890.
45) A. Hagenbach, Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 570, 1915.
46) H. v. Halban u. L. Ebert, Zeitschr. f. Physik **14**, 182, 1923.
47) — u. J. Eisenbrand, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **25**, 142, 1928.
48) — u. H. Geigel, Zeitschr. f. physik. Chem. **96**, 214, 1920.
49) — u. K. Mayrhofer, Dissertation, Würzburg 1924.
50) — u. K. Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chem. **100**, 208, 1922.
51) F. Hund, Zeitschr. f. Physik **43**, 805, 1927.
52) H. Hunter, Journ. chem. Soc. London **125**, 1108, 1924.
53) F. M. Jaeger u. H. B. Blumendal, Zeitschr. f. anorg. Chem. **175**, 161, 1928.
54) P. Joubin, Ann. Chim. Phys. (6) **16**, 78, 1889.
55) W. Kuhn, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1727, 1929.

56) —, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **63**, 190, 1930.
57) —, Zeitschr. f. physik. Chem. B **4**, 14, 1929.
57a) —, Trans. Farad. Soc. **1930**.
57b) — u. E. Braun, Zeitschr. f. phys. Chem. B **8**, 281, 1930.
58) St. Landau, Physik. Zeitschr. **9**, 417, 1908.
59) L. Landé, Ann. Physik **56**, 225, 1918.
60) —, Physik. Zeitschr. **19**, 500, 1918.
61) J. Lifschitz, Zeitschr. f. phys. Chem. **105**, 27, 1923.
62) —, Zeitschr. f. phys. Chem. **114**, 485, 1925.
63) G. H. Livens, Philos. Magazine **25**, 817, 1913.
64) —, Physik. Zeitschr. **15**, 385, 1914.
65) L. Longchambon, Compt. rend. Acad. Sci. **178**, 951, 1924.
66) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 641, 1880.
67) T. M. Lowry, Proceed. Roy. Soc. London Serie A, **81**, 472, 1908.
68) —, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A.) **212**, 261, 1912.
69) — u. H. H. Abram, Journ. chem. Soc. London **115**, 300, 1919.
70) — u. P. C. Austin, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A.) **222**, 215, 1922.
71) — u. W. R. Coode-Adams, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A.) **226**, 391, 1927.
72) — u. J. O. Cutter, Journ. chem. Soc. London **127**, 604, 1925.
73) — u. J. O. Cutter u. H. Burgeß, Journ. chem. Soc. London **127**, 1266, 1925.
74) — u. T. W. Dickson, Trans. Faraday Soc. **10**, 102, 1914.
75) — u. T. W. Dickson, Journ. chem. Soc. London **103**, 1067, 1913.
76) — u. T. W. Dickson, Journ. chem. Soc. London **107**, 1173, 1915.
77) — u. T. W. Dickson, Journ. chem. Soc. London **107**, 1195, 1915.
77a) — u. G. Owen, Trans. Farad. Soc. **1930**.
78) T. M. Lowry u. E. M. Richards, Journ. chem. Soc. London **125**, 2511, 1924.
78a) — u. M. A. Vernon, Proc. Roy. Soc. A **119**, 706, 1928.
79) — u. E. E. Walker, Nature **113**, 565, 1924.
80) R. Lucas, Compt. rend. Acad. Sci. **182**, 378, 1926.
81) R. de Mallemann, Ann. Phys. 10. série **2**, 5, 1924.
82) —, Philos. Trans. Roy. Soc. London **226**, 413, 1927.
83) L. Natanson, Journ. Phys. Radium 4. série **8**, 321, 1909.
83a) P. G. Nutting, Phys. Rev. **17**, 1, 1903.
84) L. B. Olmstead, Phys. Rev. **35**, 31, 1912.
85) C. W. Oseen, Ann. Phys. **48**, 1, 1915.
86) T. S. Patterson, Trans. Faraday Soc. **10**, 113, 1914.
87) R. H. Pickard u. H. Hunter, Journ. chem. Soc. London **99**, 45, 1911.
88) — —, Journ. chem. Soc. London **123**, 434 u. 1671, 1923.
89) R. H. Pickard, u. J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **105**, 830, 1914.
90) M. Planck, Berl. Ber. 1902, S. 470; 1903, S. 480; 1904, S. 740; 1905, S. 382.
91) L. Rosenfeld, L. Zeitschr. f. Physik **52**, 161, 1929.
92) H. Rupe, Liebigs Ann. **420**, 59, 1919.
93) —, Liebigs Ann. **428**, 188, 1922.
94) — u. A. Akermann, Liebigs Ann. **420**, 1, 1919.
95) — u. A. Jäggi, Liebigs Ann. **428**, 164, 1922.
96) — u. H. Kägi, Liebigs Ann. **420**, 33, 1919.
97) — u. E. Kambli, Liebigs Ann. **459**, 195, 1927.
98) — u. E. Kopp, Liebigs Ann. **440**, 215, 1924.
99) —, A. Krethlow u. K. Langbein, Liebigs Ann. **423**, 324, 1921.
100) — u. R. Rinderknecht, Liebigs Ann. **442**, 61, 1925.
101) — u. K. Schäfer, Liebigs Ann. **459**, 190, 1927.
102) — u. F. Vonaesch, Liebigs Ann. **442**, 74, 1925.
103) W. C. van Schaik, Arch. Neerland. **17**, 373, 1882.
104) A. Smirnoff, Helv. Chim. Acta **3**, 177, 1920.
105) Soret u. Sarasin, Geneva Archives (III) **8**, 1—59, 97—132, 201—229, 1882.
106) J. Stark, Prinzipien der Atomdynamik III, S. 262, 1915.
107) E. Stefan, Wiener Ber. **50**, II, 88, 1864.
108) G. Szivessy, Zeitschr. f. Physik **53**, 13, 1929.
109) J. J. Thomson, Philos. Magazine **40**, 713, 1920.
110) L. Tschugaeff, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2244, 1909.
111) —, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2023, 1911.
112) —, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 469, 1911.
113) — u. G. Glinin, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2759, 1912.
114) —, Zeitschr. f. physik. Chem. **85**, 481, 1913.
115) — u. A. Ogorodnikoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 503, 1910.
116) — u. A. Ogorodnikoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 503, 1912.
117) P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 1, 1906.
118) —, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 62, 1906.
119) N. Wedeneewa, Ann. Physik **72**, 122, 1923.
120) F. Weigert u. H. Staude, Zeitschr. f. physik. Chem. **130**, 607, 1927.
121) — u. E. Elvegård, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 149, 1929.
122) A. Werner, Helv. Chim. Acta **1**, 5, 1918.
123) P. Wetterfors, Zeitschr. f. Physik **8**, 229, 1922.
124) Chr. Winther, Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 188, 1902.
125) —, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 337, 1903.
126) K. L. Wolf, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 39, 1929.
127) — u. H. Volkmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 139, 1929.
128) C. E. Wood u. S. D. Nicholas, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1671.

Würzburg, Phys.-chem. Abtlg. des Chem. Inst. der Universität.

(Eingegangen 27. Mai 1930.)

BERICHT ÜBER VORTRÄGE[1] UND DISKUSSIONEN GEHALTEN AN DER VERSAMMLUNG DER FARADAY SOCIETY IN LONDON (25.—26. APRIL 1930).

Besorgt von Egon Bretscher (Zürich).

Dr. G. Temple (Cambridge), Die wellenmechanische Behandlung der optischen Aktivität und der optisch aktiven Moleküle.

Der Autor gibt im ersten Teil seiner Ausführungen eine Darstellung der Untersuchung von Rosenfeld (Zeitschr. f. Physik **43**, 161) und Born-Jordan (Elementare Quantenmechanik, § 47). Ich möchte auf diese Übersicht nicht näher eingehen; dagegen soll im Zusammenhang mit einer Diskussionsbemerkung von Prof. Ewald die Zuordnung der Eigenfunktionen zu den enantiomorphen Formen des Moleküls angegeben werden, wie sie von Temple einerseits und von Hund-Rosenfeld andererseits vorgenommen wurde:

Es möge ein Molekül, bestehend aus vier verschiedenen Atomen vorliegen. Der Abstand des vierten Atomes von der durch die drei andern Atome bestimmten Ebene möge gleich x sein. An den Stellen $x = +a$ und $x = -a$ soll das Potential des vierten Atomes ein Minimum besitzen und an der Stelle $x = 0$ ein Maximum. Im allgemeinen soll es eine gerade Funktion von x sein, d. h. $V(x) = V(-x)$.

Ist $\psi(x)$ eine Lösung der Wellengleichung, so muß $\psi(-x)$ auch eine Lösung derselben sein. Da keine Entartung vorhanden ist, liegt nur die Möglichkeit vor, daß $\psi(x)$ proportional $\psi(-x)$ ist:

$$\psi(x) = A\,\psi(-x)$$
$$\psi(-x) = A\,\psi(x)$$
$$A^2 = 1.$$

Folglich gibt es zwei Zustände:

$$\psi_1(x) = \psi_1(-x)$$
$$\psi_2(x) = -\psi_2(-x)$$

Temple ordnet nun den beiden optisch aktiven Formen die symmetrische, resp. die antisymmetrische Form der Wellenfunktion zu. Da beide verschiedene Energien darstellen, müßten die beiden enantiomorphen Formen energetisch verschieden sein. Diese Folgerung wird mit den Dubletts in Zusammenhang gebracht, die von Barker im Ammoniakspektrum gefunden wurden. Da nach Dennison nur Übergänge zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Energieniveaus statthaft sind, würden diese Prozesse (bei dieser Zuordnung) zu einer Razemisation führen. Es werden daher Argumente angeführt, die nur Übergänge zwischen gleichartigen Zuständen erlauben.

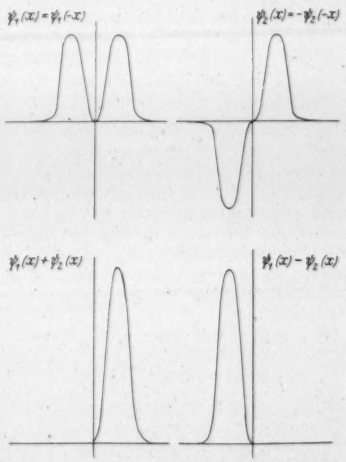
Diese Zuordnung der Wellenfunktionen hat aber zur Folge, daß diese Zustände nicht drehen, weil $|\psi|^2$ stets symmetrisch ist, denn es finden sich ja gleichviele Teilchen der einen Sorte wie der andern vor. Nach Hund-Rosenfeld hat man der aktiven Modifikation (nicht zeitlich stationärer Zustand) die Funktionen:

$$\psi_1(x) + \psi_2(x)$$

und

$$\psi_1(x) - \psi_2(x)$$

zuzuordnen, d. h. nur die Überlagerung der beiden Eigenfunktionen mit dem + oder — Vorzeichen führt zu Links- oder Rechtsmolekülen. Zur Veranschaulichung füge ich noch die bildliche Darstellung der einzelnen Eigenfunktion sowie ihre überlagerten Kurven bei.



1) Der letzte Vortrag von Joseph Kenyon und Henry Philips wurde hier nicht berücksichtigt, wegen seiner rein chemischen Problemstellung.

Prof. René de Mallemann (Nancy), Molekulare Theorien und optische Aktivität.

Die klassischen analytischen Theorien, die etwa durch Hinzufügen der Rotation eines Parameters dem natürlichen optischen Drehvermögen angepaßt wurden, leiden alle daran, daß die formal eingeführten Größen nicht andern direkt beobachtbaren optischen Konstanten zugeordnet werden können. Daher war es unmöglich, von letzteren ausgehend, die Drehung eines Körpers zum Voraus zu berechnen. Das ist auch nicht erstaunlich, denn man hat dazu zweifelsohne die Feinstruktur der Medien zu berücksichtigen.

Eine Molekel möge unter dem Einfluß einer einfallenden Lichtquelle ($\mathfrak{h} = A \cdot e^{iwt}$) die Polarisation $\mathfrak{p}$ erfahren. Die angreifende Feldstärke ist dann gleich der Summe der äußeren Feldstärke und des intermolekularen oder interatomaren Feldes.

Wenn O, x, y, z, ein in bezug auf das Medium festgelegtes Koordinatensystem darstellt, so kann die Polarisation $\mathfrak{p}$ der k-ten Partikel als Tensor ausgedrückt werden, dessen Komponenten $\mathfrak{p}_{x(k)}$ lineare und homogene Funktionen der Komponenten des äußeren Feldes $\mathfrak{h}$ sind. Die neun Koeffizienten des Tensors bestimmen die elektrooptischen Suszeptibilitäten der Partikel und hängen ab:

1. Von der individuellen Suszeptibilität der Partikel k und aller umgebenden Teilchen;
2. von der relativen Lage der Teilchen und deren Lage gegen ein bestimmtes Koordinatensystem.

Das Moment $\mathfrak{p}_{(k)}$ kann nun immer zerlegt werden in zwei Komponenten: $\mathfrak{p}_{1(k)}$ und eine zweite $\mathfrak{p}_{2(k)}$, die als Vektorprodukt $[\mathfrak{d}_{(k)}\mathfrak{h}]$ definiert ist, wobei $\mathfrak{d}_{(k)}$ eine Funktion der Koeffizienten des ursprünglichen Tensors ist. $\mathfrak{d}_k$ mißt die Rotation des Momentes k, das hervorgerufen würde durch das interatomare Feld der übrigen Momente im äußeren Felde $\mathfrak{h} = 1$ und soll Rotationssuszeptibilität des k-ten Teilchens genannt werden.

Die Polarisation $\mathfrak{P}$ eines Volumelementes ist gleich:

$$\Sigma \mathfrak{p}_{(k)} = \Sigma \mathfrak{p}_{1(k)} + \Sigma \mathfrak{p}_{2(k)}.$$

$\mathfrak{P}$ ist dann eine Tensorfunktion des Feldes $\mathfrak{h}$ dessen neun Koeffizienten $k_{xx}, k_{yy}, \ldots k_{yz} \ldots$ die Suszeptibilität des Volumenelementes bestimmen. Wenn $\mathfrak{P}$ als Funktion der spezifischen Eigenschaften der Teilchen und deren Lage berechnet worden ist, hat man eine Größe, die sich direkt an experimentell beobachtbare Phänomene anschließt.

Bevor wir die Berechnungsweise von $\mathfrak{P}$ angeben, möchte ich noch auf einige allgemeine Resultate hinweisen: Die resultierende $\Sigma \mathfrak{d}_{(k)}$ des Vektors $\mathfrak{d}$ ist stets genau Null, woraus folgt, daß $\Sigma \mathfrak{p}_{(k)} = 0$ wird, falls $\mathfrak{h}$ homogen ist. Im statischen Feld messen die k_{xx}, k_{yy}, k_{zz} die Dielektrizitätskonstante des Mediums.

Das elektromagnetische Feld

$$(\mathfrak{h} = A e^{i(wt + k)(\alpha x + \beta y + \gamma z)}),$$

das die optischen Phänomene bestimmt, kann aber nicht mehr als homogen betrachtet werden innerhalb des Raumes, in dem die Partikel liegen, und daher kann für ein solches Volumen $\Sigma \mathfrak{p}_k \neq 0$ werden. — Durch Entwicklung des Feldes nach den Koordinaten erhält man für das Moment: $ik\Sigma \mathfrak{p}_{(ki)}(\alpha x_i + \beta y_i + \gamma z_i)$ α, β, γ sind die Richtungskos. der Wellennormalen. Aus obigem folgt, daß der Drehungsbeitrag sich auf die Summe beschränkt:

$$ik \sum_{ki} \mathfrak{p}_{2(ki)}\{\alpha(x_k - x_i) + \beta(y_k - y_i) + \gamma(z_k - z_i)\}$$
$$= ik \sum_{ki} \mathfrak{p}_{2(ki)} N_{ki} = ik \sum_{ki} [\mathfrak{d}_{(ki)}\mathfrak{h}] N_{ki}$$
$$= ik \sum_{ki} [\mathfrak{d}_{(ki)} N_{(ki)}\mathfrak{h}] = ik \Big[\sum_{ki} \mathfrak{d}_{ki} N_{ki}\mathfrak{h}\Big],$$

wobei N_{ki} gleich der Projektion des Abstandes zweier Atome auf die Wellennormale ist. Die Rotationssuszeptibilität des Volumelementes wird daher gemessen durch $\mathfrak{R} = \Sigma \mathfrak{d}_{ki} N_{ki}$; $\mathfrak{R}$ werde Rotationsvektor genannt. Er hängt von denselben Werten wie $\mathfrak{d}_{ki}$ ab, aber überdies noch von der Richtung der Wellennormalen.

Die Komponenten von $\mathfrak{R}$ sind lineare und homogene Funktionen von α, β, γ deren neun Tensorkoeffizienten durch die Größen

$$D_{xx} = \Sigma d_{x(ki)}(x_k - x_i)$$
$$D_{xy} = \Sigma d_{x(ki)}(y_k - y_i)$$
$$D_{yy} = \ldots$$
$$\vdots$$

dargestellt werden. Obgleich $\Sigma \mathfrak{d}_{ki} = 0$, brauchen die Koeffizienten D nicht zu verschwinden. Man kann leicht durch Rechnung zeigen, daß $D_{xx} = D_{xy} = \ldots = 0$, wenn das Polyeder, aus dem das Molekül aufgebaut ist, mindestens eine Symmetrieebene besitzt. In diesem Falle verschwindet die Rotationspolarisation $\Sigma \mathfrak{p}_{2(k)}$ vollständig.

Durch geeignete Wahl der Koordinatenachsen läßt sich der Rotationstensor auf seine Hauptkomponenten D_{xx}, D_{yy}, D_{zz} zurückführen, die die optische Aktivität irgendeines anisotropen oder isotropen Mediums (dann $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz} = K$) bestimmen. Wir wollen D als Dissymmetrien des Mediums bezeichnen. Der Rotationstensor ϱ ist dann gleich der Projektion des Rotationsvektors

$\mathfrak{P}$ auf die Wellennormale:

$$\varrho = D_{xx}\alpha^2 + D_{yy}\beta^2 + D_{zz}\gamma^2 .$$

Nun haben wir zu untersuchen, wie ϱ mit den experimentellen Größen, speziell dem Drehvermögen zusammenhängt. Die Polarisation $\mathfrak{P}$ kann stets als Summe der Form $N\Delta v \Sigma \mathfrak{p}_{(k)}$ aufgefaßt werden, wobei N die Zahl der Homogenitätselemente pro cm³ beträgt. Mit Hilfe der Maxwell-Lorentzschen Gleichung berechnet man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Medium als Funktion der Teilchenparameter, und der Orientierung der Partikel. (Comptes rendus **188**, 705, 1929.)

Zunächst soll gezeigt werden, wie der Tensor ϱ zu berechnen ist. Es liege ein System von Atomen, Molekülen oder Radikalen als Einheit vor. Die Summe der Momente der Valenzelektronen gibt uns die mittlere Suszeptibilität an und damit eine Größe, die im engsten Zusammenhang mit dem Brechungsvermögen steht.

Das Moment $\mathfrak{p}_{(k)}$ einer Partikel ist eine lineare Funktion der Momente $\mathfrak{p}_{(i)}$ der übrigen Teilchen. Die Zahl n der Teilchen die von merklichem Einfluß auf $\mathfrak{p}_{(k)}$ sind, hängt vom physikalischen Zustand des Körpers und der dem System eigentümlichen Struktur ab. Die strenge Berechnung der Polarisation $\mathfrak{P}$ würde daher die Lösung von $3n$ linearen Gleichungen erfordern; sobald aber n groß wird, ist dieser Weg praktisch ungangbar und daher muß eine Näherungsmethode benutzt werden. Dies ist deshalb möglich, weil der gegenseitige Einfluß der Teilchen mit der Entfernung rascher abnimmt als die Teilchenzahl zunimmt.

Für die vorliegende Untersuchung beschränken wir uns auf den für die Drehung in Frage kommenden Anteil $\mathfrak{P}_2$ der Polarisation ($\mathfrak{P}_1$ bestimmt die Brechung; die gleiche Methode kann zur Bestimmung des Faktors des inneren Feldes benutzt werden. (Comptes rendus **187**, 536, 1928.)

Als Spezialfall wollen wir eine Molekel betrachten, die aus 4 verschiedenen, individuell-isotropen Atomen besteht. Man kann ohne Rechnung erkennen, welche Form die Terme besitzen, die die Rotation bestimmen. In der Entwicklung der Polarisation wird der erste Term der asymmetrischen Gruppe von der Form sein:

$$A_p A_q A_r A_s \cdot F$$

wobei die A die Suszeptibilitäten der verschiedenen Atome darstellen und F ein Strukturfaktor, der von den Abständen abhängt, und von der Größenordnung r^{-8} ist. Symbolisch können wir die Entwicklung so schreiben:

$$\mathfrak{P}_2 = A^{(4)} r^{(-8)} + \cdots A^{(\rho+1)} r^{(-3\rho+1)} + \cdots (\rho < 3).$$

In erster Annäherung wird das Drehvermögen also gemessen durch die Summe der Produkte der Atomrefraktivitäten, deren jedes Glied mit einem Strukturfaktor multipliziert wird, d. h. das Drehvermögen ist angenähert gleich der Summe der Drehungsbeiträge jeder Tetraederkombination.

Als konkretes Beispiel wurde die optische Aktivität von Chlorbromjodmethan $CHClBrJ$ berechnet (Comptes rendus **181**, 298, 1925) indem für r die Atomdurchmesser von Bragg benutzt wurden. Diese Berechnungen sind recht kompliziert wegen der differentiellen Form des Strukturfaktors. Es ergibt sich eine Drehung von etwa 10° pro dm der flüssigen Substanz. Das ist aber etwa die Größenordnung, die man von einem solchen Körper erwarten könnte.

Es ist noch nicht möglich, diese Berechnungsweise auf heute bekannte aktive Moleküle auszudehnen, weil man dazu die genauen Atomdistanzen und Winkel kennen muß. Es liegt daher näher, in die Gleichungen Größen einzuführen, die uns besser zugänglich sind. Zu diesem Zwecke wollen wir uns an Stelle von einzelnen Atomen Gruppen von solchen denken (Radikale), wobei wir nun nicht mehr annehmen dürfen, daß diese individuell genommen isotrop sind; die Anisotropie derselben können wir aber aus der Lichtzerstreuung oder dem Kerreffekt erfahren. In diesem Falle genügen schon zwei Teilchen, damit optische Aktivität auftritt. Sie mögen so orientiert sein, daß die eine Hauptebene des optischen Ellipsoides mit einer Hauptebene des zweiten Teilchens parallel ist, (Distanz: l), während die andern Ebenen den Winkel α einschließen mögen. Für eine Flüssigkeit von solchen Modellen berechnet sich dann:

$$[\varrho]_M = \frac{2\pi^3 N}{\lambda^2} \cdot \frac{B_1 B_2}{l^2} \sin 2\alpha$$

N: Avogadrosche Zahl; B: Anisotropie;
λ: Wellenlänge.

Falls eine Symmetrieebene das eine Teilchen in das andere überführt ($\alpha = \frac{\pi}{2}$ oder π), verschwindet ϱ.

Eine Berechnung der optischen Aktivität von Quarz, die auf Messungen der elektrischen Doppelbrechung (ausgeführt von Ny Tsé Zé) und den experimentell bekannten Strukturparametern beruht, ergab für die grüne Hg-Linie 30° Drehung pro Millimeter, ein Wert, der nur sehr wenig vom experimentell beobachteten abweicht.

Dr. Werner Kuhn (Heidelberg), Die physikalische Deutung des optischen Drehvermögens.

Das optische Drehvermögen ist, wie Fresnel gezeigt hat, als zirkulare Doppelbrechung zu betrachten. Die Drehung γ pro Zentimeter beträgt für die Wellenlänge λ, wenn n_e und n_r die Brechungsindizes für links und rechts polarisiertes Licht bedeuten:

$$\gamma = \frac{\pi}{\lambda_{vac}} (n_e - n_r).$$

Einer Drehung von 10^0 pro Zentimeter entspricht somit ein Unterschied der Brechungsexponenten: $n_e - n_r \sim 3{,}10^{-6}$ für gelbes Licht. Das Drehvermögen beruht daher auf einer sehr kleinen Störung der gewöhnlichen Refraktion und ist bestimmt durch die Beiträge der verschiedenen Absorptionsbanden.

Das Drehvermögen hervorgebracht durch eine intermolekulare Störung. Von zwei Oszillatoren möge der eine nur in der X-, der andere nur in der Y-Richtung schwingungsfähig sein. Die Lage des ersten falle mit dem Koordinatenursprung zusammen, der andere sei um die Länge d auf der Z-Achse verschoben gedacht. Die beiden Oszillatoren seien gekoppelt und ihre potentielle Energie bei den Verrückungen X_1 und Y_2 betrage:

$$U = \frac{k_1}{2} X_1^2 + k_{12} X_1 Y_1 + \frac{k_2}{2} Y_2^2, \qquad (1)$$

so daß die auf einen Resonator wirkende Kraft sich ergibt zu:

$$\mathfrak{K}_{X_1} = -k_1 X_1 - k_{12} Y_2.$$

Die Bewegung von 1 wird gegeben durch

$$(X)_{\tilde{z}_1} = a \cos 2\pi \nu_1 t.$$

Die davon herrührende, auf Teilchen 2 wirkende Kopplungskraft beträgt

$$\mathfrak{K}_y = -k_{12}(X) = -k_{12} a \cos 2\pi \nu_1 t$$

und die erzwungene Schwingung desselben wird:

$$(Y_2)_{\tilde{z}_1} = -\frac{1}{4\pi^2 m_2} \frac{k_{12} a \cos 2\pi \nu_1 t}{\nu_2^2 - \nu_1^2}. \qquad (2)$$

Für Oszillator 1 gilt die analoge Beziehung:

$$(X_1)_{\tilde{z}_1} = -\frac{1}{4\pi^2 m_1} \frac{k_{12} b \cos 2\pi \nu_2 t}{\nu_1^2 - \nu_2^2}.$$

Es möge nun ein rechtszirkularer Lichtstrahl

$\mathfrak{E}'_{x,z=0} = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi \nu t$, $\mathfrak{E}'_{y,z=0} = -\mathfrak{E}_0 \sin 2\pi \nu t$

(für den Ursprung des XYZ Systems und sich in der Richtung der positiven Z-Achse bewegend) auf die beiden gekoppelten Oszillatoren einwirken; der Abstand der beiden möge speziell zu $d = \frac{\lambda}{4}$ angenommen werden.

Die Arbeit die pro Sekunde an beiden Oszillatoren geleistet wird, beläuft sich auf:

$$A'_{\tilde{z}_1} = t_0 \cos 2\pi \nu t [e_1 (\dot{X}_1)_{\tilde{z}_1} + e_2 (\dot{Y}_2)_{\tilde{z}_1}], \qquad (3)$$

da $\mathfrak{E}'_{y,z=d} = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi \nu t$ wegen der Lage des Teilchens 2 ($d = \frac{\lambda}{4}$) eine Phasendifferenz von $\frac{\pi}{2}$ besitzt.

Für einen linkszirkular polarisierten Lichtstrahl wird die geleistete Arbeit:

$$A'_{\tilde{z}_1} = t_0 \cos 2\pi \nu t [e_1 (\dot{X}_1)_{\tilde{z}_1} - e_2 (\dot{Y}_2)_{\tilde{z}_1}]. \qquad (4)$$

Man sieht daraus, daß die vom Licht am Modell geleistete Arbeit verschieden ist für rechts und links zirkular polarisiertes Licht. Die Schwingungsamplituden werden daher für die beiden Lichtarten verschieden sein und damit auch die entsprechenden Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten (Zirkulardichroismus).

Aus diesen modellhaften Betrachtungen kann man ersehen, daß ein Molekül optisch aktiv wird, wenn die einer Absorptionsbande entsprechende Schwingung in andern Teilen des Systems Komponenten besitzt, von denen mindestens zwei nicht parallel sind.

Vorzeichen der Beiträge der verschiedenen Absorptionsbanden. Summenregel. Eine Berechnung zeigt, daß der Beitrag der Absorptionsbande ξ_1 (Eigenfrequenz λ_1) zur Drehung sich ergibt zu:

$$|\Phi|_{\tilde{z}_1} = \frac{\lambda^2 - \lambda_1^2}{(\lambda_1^2 - \lambda^2)^2 + \lambda_1^2 \lambda^2 \frac{\lambda_1^2}{\nu_1'^2}} \cdot a_1 \qquad (5)$$

$$\text{Halbwertsbreite } \nu' = \frac{c}{\lambda_1^2} \lambda_1'.$$

Für große Entfernung von der Absorptionsbande wird:

$$|\Phi|_{\tilde{z}_1} = \frac{a_1 \lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \qquad (6)$$

$$(n_e - n_r)_{\tilde{z}_1} = a_1 \frac{\nu^2}{\nu_1^2 - \nu^2} \qquad (6a)$$

und für alle an der Drehung mitwirkenden Banden:

$$\Phi = \sum_i \frac{a_i \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} = \sum_i \frac{a_i \nu^2}{\nu_i^2 - \nu^2} \qquad (7)$$

Die Größen a_i können verschiedene Werte und Vorzeichen besitzen, sind aber nicht unabhängig voneinander. Es kann nämlich gezeigt werden, (Zeitschr. f. phys. Chem. **4** B, 31), daß

$$\sum_i a_i = 0 \qquad (7a)$$

ist.

Aus dieser Bedingung und der Dispersionsformel folgt, daß das Drehvermögen an beiden Enden des Spektrums verschwindet.

Starke und schwache Absorptionsbanden; ihre optische Aktivität, der Anisotropiefaktor. Es soll untersucht werden, wie die Stärke einer Bande mit dem Beitrag zusammenhängt, den sie zur Rotation beisteuert. Die Intensität einer Bande wird gegeben durch den f-Wert (nur für Gase):

$$\int \varepsilon_\nu \, d\nu = Nf \cdot \frac{\pi e^2}{m \cdot c} \qquad (8)$$

(für Flüssigkeiten tritt auf der rechten Seite der Faktor $\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2$ hinzu). ε_ν ist der Absorptionskoeffizient für die Frequenz ν. Der Beitrag derselben Bande zur gewöhnlichen Brechung beträgt:

$$(n-1)_{\bar{z}_1} = \frac{Ne^2}{2\pi m} \frac{f_1}{\nu_1^2 - \nu^2}. \qquad (9)$$

Vergleicht man den Beitrag einer Bande zur gewöhnlichen Brechung mit jenem zur zirkularen Doppelbrechung, so erhält man statt (6a):

$$n_e - n_r = \frac{Ne^2}{2\pi m} \frac{f_1 g_1}{\nu_1^2 - \nu^2} \frac{\nu}{\nu_1} \qquad (10)$$

und daraus:

$$\frac{(n_e - n_r)_{\bar{z}_1}}{(n-1)_{\bar{z}_1}} = \frac{\nu}{\nu_1} g_1, \qquad (11)$$

wobei g_1 als neue Konstante an Stelle von a_1 entsteht. Indem wir den Einfluß von $\frac{\nu}{\nu_1}$ vernachlässigen, erhalten wir:

$$\frac{n_e - n_r}{(n-1)} = g_1. \qquad (11a)$$

Die Größe g_1 möge Anisotropiefaktor der betreffenden Bande genannt werden, und es läßt sich zeigen (l. c.), daß derselbe gleich ist

$$g_1 = \frac{(\varepsilon_e - \varepsilon_r)_{\bar{z}_1}}{(\varepsilon)_{\bar{z}_1}}. \qquad (12)$$

Multipliziert man den Brechungsbeitrag einer Bande mit g, so erhält man deren Beitrag zum optischen Drehvermögen. Der Anisotropiefaktor hat für schwache Banden ($f = 10^{-3}$) etwa den Wert 10^{-2}, während er für starke auf 10^{-3} bis 10^{-5} sinkt.

Bedeutung des Anisotropiefaktors vom Standpunkte des Molekülmodelles.

Die Arbeit, die vom rechtszirkularen und vom linkszirkularen Strahl pro Sekunde am Oszillator 2 geleistet wird, war

$$(A^e) = t_0 \cos 2\pi\nu t \, [e_1 (\dot{X}_1)_{\bar{z}_1} - e_2 (\dot{Y}_2)_{\bar{z}_1}]$$
$$(A^r) = t_0 \cos 2\pi\nu t \, [e_1 (\dot{X}_1)_{\bar{z}_1} (Y_2)_{\bar{z}_1}].$$

Den maximalen Unterschied erhalten wir, wenn:

$$e_1 (\dot{X}_1)_{\bar{z}_1} = e_2 (\dot{Y}_2)_{\bar{z}_1}$$

ist. Da aber $(\dot{X}_1)_{\bar{z}_1}$ als klein vorausgesetzt wurde gegen $(\dot{Y}_2)_{\bar{z}_1}$ muß e_1 groß und e_2 klein sein. Führt man an Stelle von e_2 und m_2 die f-Werte (Oszillatorstärke) ein, so kann man auch schreiben:

$$\frac{e_2^2}{m_2} = f_1 \frac{e^2}{m}.$$

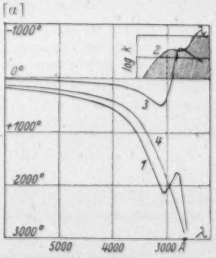
Daraus ersieht man, daß ein schwaches Absorptionsband sogar schwach gekoppelt mit einem starken einen hohen Anisotropiefaktor besitzen kann. Aus (10), (7a), (6a) ersehen wir, daß g für eine starke Bande (f groß) stets klein sein wird, denn:

$$g_1 = -\frac{\nu_1}{\nu_2} \frac{f_2}{f_1} g_2.$$

Ein Beispiel: Betrachtet man die Drehung des α-Azidopropionsäuredimethylamides

$$CH_3 \cdot \overset{H}{\underset{N_3}{C}} \cdot CON \cdot (CH_3)_2,$$

so bemerkt man die Anomalität der Drehung bei 2900 Å, herrührend von einer schwachen (etwa 10^{-4}ten Teil der Gesamtabsorption darstellenden) Absorptionsbande, die von der N_3-Gruppe herrührt. Kurve 3 stellt den Drehbeitrag dieser N_3-Bande dar, (berechnet nach 5), und 4 die Differenz zwischen 1 und 3. Das Wegfallen jeder Anomalie (Kurve 4) bei $\lambda = 2900$ Å beweist die Zugehörigkeit



Rotation und Dispersion von Azidopropionsäuredimethylamide in Ätherlösung.

1. Drehung.
2. Logarithmus des Absorptionskoeffizienten.
3. Drehbeitrag des N_3 Absorptionsbandes.
4. Differenz der Kurven 1 und 3.

dieser Stelle zur N_3-Gruppe. Die vorgehend ausgesprochenen theoretischen Schlüsse, daß ein schwaches Absorptionsband viel zur Drehung beiträgt, wird bestätigt durch den hohen Anisotropiekoeffizienten ($g \sim 2.10^{-2}$). Ferner besitzen die a-Koeffizienten (siehe Dispersionsformel) der N_3- und der folgenden Bande (wahrscheinlich $CON(CH_3)_2$) gleiches Vorzeichen, so daß die beiden Schwingungen nicht miteinander gekoppelt sein können. Die Anisotropie der N_3-Bande wird daher von der Kopplung mit den im Schumanngebiet liegenden starken Absorptionsstellen herrühren.

Die Beziehungen zwischen Drehvermögen und chemischer Konstitution. An dem einfachen eingangs behandelten Modell wurde ersichtlich, daß durch einen benachbarten Oszillator eine Anisotropie einer Bande induziert werden kann.

Auf der andern Seite beeinflußt ein Substituend oder sein Absorptionsband das Drehvermögen, indem er Anisotropie von Banden erzeugt, die von benachbarten Substituenden herrühren. Diesen Vorgang wollen wir vizinale Funktion des Substituenden nennen.

Da die induzierten Anisotropien und vizinalen Funktionen nicht voneinander unabhängig sind ($\sum_i a_i = 0$), und wir überdies wissen, daß sogar schwache Absorptionsbanden hohe induzierte Anisotropie haben können, ist es in vielen Fällen möglich, das Drehvermögen abzuschätzen, wenn wir uns von der Anisotropie der dem Sichtbaren am nächsten liegenden ultravioletten Bande Kenntnis verschaffen. Die Banden im tiefen Ultraviolett spielen keine bedeutende Rolle, weil Φ proportional mit $\frac{a_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$ ist und überdies die Vorzeichen von a_i wechseln, so daß sich die einzelnen Terme beinahe aufheben. Man kann daher annehmen, daß das erste Band praktisch die Rotation bestimmt.

Falls neben einem Substituenden, der im nahen Ultraviolett absorbiert, noch solche vorkommen, deren Eigenfrequenzen erst bei höheren Schwingungszahlen (CH_3, H . . .) liegen, können wir uns auf die induzierte Anisotropie dieses Absorptionsbandes beschränken. Wir finden so die Gesetze, nach denen die totalen vizinalen Funktionen der nicht absorbierenden Substituenden von ihrer Anordnung und Größe abhängen. Von diesem Standpunkte aus wurde kürzlich das Drehvermögen der sekundären Karbinole $H \cdot \overset{R_1}{\underset{R_2}{C}} \cdot OH$ studiert.

Als Beispiel, wie sich etwa die empirische Regel von Hudson von diesem Standpunkte aus erklären läßt, betrachten wir die folgenden Verbindungen, denen stets d-Konfiguration zugeschrieben wird:

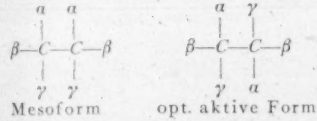
$CONH_2$	$CONH_2$	$CONH_2$	$CONH_2$	$CONH_2$
$H \cdot C \cdot OH$	$H \cdot C \cdot OH$	$H \cdot C \cdot OH$	$H \cdot C \cdot OH$	$H \cdot C \cdot OH$
CH_3	$CH_2 \cdot OH$	$H \cdot C \cdot H$	$OH \cdot C \cdot H$	C_6H_5
		$CONH_2$	$CONH_2$	
$(M)_d = +20^0$	$+66^0$	$+50^0$	$+164^0$	Rot. neg.
Milchsäureamid	Glyzerinsäureamid	Apfelsäurediamid	Weinsäurediamid	Mandelsäureamid

In den ersten vier Verbindungen, ist die Rotation bestimmt durch die langwelligste der ultravioletten Absorptionsbanden, die der $CONH_2$-Gruppe zukommen muß. Sowie aber ein Benzolring, also ein System von Doppelbindungen an das asymmetrische C-Atom gebunden wird, ändert die Drehung ihr Vorzeichen, weil die Mandelsäure ein (dem Phenylrest zukommendes) starkes Absorptionsband im nahen Ultraviolett besitzt.

Dr. K. L. Wolf (Karlsruhe), Das Prinzip der freien Drehbarkeit von optisch-aktiven Molekülen.

Während die beiden Voraussetzungen der Stereochemie: die Konstanz der Abstände gleichartiger Atomkombinationen und jene der Valenzwinkel in erster Annäherung einigermaßen sichergestellt sind, besteht in vielen Fällen noch Unklarheit über die dritte Annahme der freien Drehbarkeit um die Verbindungslinie zweier Atome. Wenn wir eine Verbindung vom Typus $\begin{matrix} & \alpha & \gamma \\ & | & | \\ \beta- & C & -C- & \beta \\ & | & | \\ & \gamma & \alpha \end{matrix}$ vor uns haben, so können nach der klassischen Stereochemie die beiden Molekülhälften entweder sich frei um die C-C-Bindung drehen, oder es

bestehen einige (voneinander nicht sehr verschiedene) Lagen minimaler potentieller Energie, die durch so niedrige Energieberge voneinander getrennt sind, daß bei gewöhnlicher Temperatur eine ständige Umwandlung der einen Modifikation in die andere vor sich geht. Im ersten Falle müßten die Mesoform des Moleküls (*a*) und die beiden aktiven Formen das gleiche elektrische Moment besitzen.



Mesoform opt. aktive Form

Sind jedoch einige (bei den verschiedenen Molekülen verschiedene) bevorzugte Konfigurationen möglich, so muß das elektrische Moment wohl für die *d*- und *l*-Form gleich, aber verschieden von der Mesoform sein. Tatsächlich hat sich ergeben bei 22° für:

aktiven Weinsäureester:

$$\mu = 3{,}12 \pm 0{,}025 \cdot 10^{-18} \text{ e.st.E.}$$

Mesoweinsäureester:

$$\mu = 3{,}66 \pm 0{,}03 \cdot 10^{-18} \text{ e.st.E.}$$

Es steht zu erwarten, daß bei genügend hoher Temperatur sich die beiden Momente einer gemeinsamen Grenze nähern werden. Messungen bei 12 und 38° zeigen, daß das Moment von 3,09 auf 3,16 für den *d*-Ester und von 3,66 auf 3,69 für den Mesoester steigt.

Dr. H. G. Rule (Edinburgh), Die Einwirkung polarer Substituenden auf das optische Drehvermögen organischer Verbindungen.

Durch das Studium der Dissoziationskonstanten (k) von Säuren und Basen, der chemischen Reaktionsfähigkeit, dem elektrischen Moment μ und andern Phänomenen kommt man dazu, von einer Elektronenverschiebung bei Einführung von Substituenden zu sprechen, etwa nach folgendem Schema:

$ClCH_2COOH$	$CH_3 \cdot CH_2COOH$
←	→
Elektronenverschiebung erleichtert die Ionisation.	Elektronenverschiebung erschwert die Ionisation.

Es war daher anzunehmen, daß ähnliche reguläre Einflüsse sich auch auf dem Gebiet der optischen Aktivität bemerkbar machen werden (ähnliche Resultate schon bei Betti, Gazz. Chim. Ital. **53**, 424, 1923). Im folgenden finden sich zusammengestellt die elektrischen Gruppenmomente, die Dissoziationskonstanten der monosubstituierten Essigsäuren XCH_2COOH, deren Menthol- und Oktylester optisch untersucht wurden.

Der Einfluß der Substituenden auf die Drehung der Ester wird dargestellt durch die Reihe: $I > Br > Cl > C_2H_5 > OCH_3 > H$. Wenig kann über den Lösungsmitteleinfluß auf die Rotation gesagt werden, als daß er die Rotation so stark herabdrückt, daß gelegentlich selbst Vorzeichenwechsel eintritt. Nur in dem Falle, daß man Lösungsmittel vom Typus C_6H_5X benutzt, verläuft die Depression des Drehvermögens in Abhängigkeit von N in folgender Weise:

$$I > Br > Cl > OC_2H_1 > H > CH_3.$$

Entsprechende Einflüsse, wie sie in Tabelle I dargestellt sind, können der nachstehenden Zusammenfassung über die Drehungen der homogenen Äther entnommen werden:

Ersetzt man im Molekül des Methylchlorides sukzessive die Wasserstoffatome durch Phenylreste, so steigt die Ionisierbarkeit, so daß das Triphenylchlormethan in gewissen Lösungsmitteln bereits merklich dissoziiert. Dies kann durch eine Verschiebung der Elektronen, hervorgerufen durch die C_6H_5-Reste, in der Richtung des *Cl*-Atomes, gedeutet werden. Folgerichtig müßte man annehmen, daß die Triphenylessigsäure eine sehr schwache Säure ist, was in der Tat zutrifft.

Für die optische Aktivität heißt das Folgendes: Wir haben oben gesehen, daß eine Elektro-

Tabelle I.

X	$\mu \cdot 10^{18}$	k	*l*-Menthylester $[M]_D$	*l*-Octylester $[M]_D$
$N(CH_3)_2$	+ 1,4 e. s. E.	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$	— 156,9°	—
H	—	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	— 157,3°	— 11,8°
CH	+ 0,4	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	— 160,2°	— 13,0°
$COOH$	— 0,9	$160 \cdot 10^{-6}$	— 160,2°	—
OC_2H_5	—	$23 \cdot 10^{-6}$	— 160,6°	—
OCH_3	— 1,2	$33 \cdot 10^{-6}$	— 165°	— 16,3°
OH	— 1,7	$15 \cdot 10^{-6}$	— 165° (bei 94° C)	—
Br	— 1,5	$138 \cdot 10^{-6}$	— 169°	— 28,8°
Cl	— 1,5	$155 \cdot 10^{-6}$	— 171°	— 17,9°
CN	— 3,8	$370 \cdot 10^{-6}$	— 174°	—

Tabelle II.

l-Menthyläther ($C_{10}H_{19}O \cdot CH_2 \cdot X$) im homogenen Zustand untersucht.

X	H	CH_3	C_2H_5	$CH_2{:}CH \cdot CH_2$	C_6H_5	$COOC_3H_7$	Cl
$(M)_D$	-163^0	179^0	183^0	193^0	233^0	234^0	353^0
k für XCH_2COOH	1,8	1,4	1,5	2,1	5,3	45,1	$155 \cdot 10^{-5}$

Tabelle III.

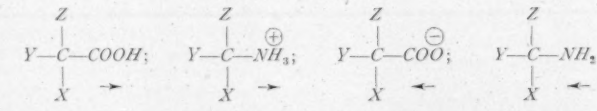
Werte von $[M]_D^{20}$ im homogenen Zustande.

Verbindung	*l*-Menthyl	*l*-Octyl
$C_6H_5CH_2 \cdot COOR$	-185^0	$-43,3^0$
$(C_6H_5)_2CH \cdot COOR$	-227^0	$-70,5^0$
$(C_6H_5)_3C \cdot COOR$	$-14,7^0$	$+0,6^0$
$C_6H_5CH_2 \cdot O \cdot R$	-280^0	$-60,1^0$
$(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot R$	-627^0	-118^0
$(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot R$	-473^0	$+59,6^0$

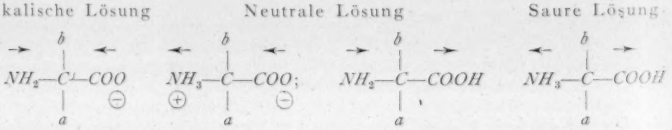
nenverschiebung (etwa durch Einführen eines Substituenden hervorgerufen) in Richtung zum asymmetrischen Komplex hin eine Verminderung des Drehvermögens bewirkt. Inwiefern diese Regeln sich im Falle der phenylierten Fettsäurementhol- und -oktylester und Äther auswirken, ist aus Tabelle III ersichtlich:

Verschiedene andere der Literatur entnommene Beispiele dienen dazu, diese Regelmäßigkeiten besonders zu stützen.

Einwirkung von Ionenladungen. Es möge ein asymmetrisches *C*-Atom neben drei nicht polaren Substituenden eine NH_2 oder $COOH$-Gruppe tragen. Gefragt wird nach der Änderung der Rotation, wenn Salzbildung herbeigeführt wird, also:



Es kann durch eine ganze Anzahl Beispiele belegt werden, daß solche Salzbildungen mit einer Verminderung des Drehvermögens, ja sogar Zeichenwechsel verbunden sind (z. B. Milchsäure, Glyzerinsäure, Methoxybernsteinsäure; Amylamin, Nicotine, Coniin). Damit ist in Übereinstimmung, daß nach den üblichen Vorstellungen Ionisationen mit einer Elektronenverschiebung verbunden sind. Wie gut diese Anschauung selbst den komplizierten Fall der verschiedenen Ionenzustände bei amphoteren Substanzen wie Asparagin wiedergibt, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:



Asparaginsäure
(1 mol NH_3) $[M]_D$: $-9,02^0$ $\quad +4,36^0$ $\quad$ (1 mol HCl) $+30,0^0$
$a = H \quad b = CH_2COOH$

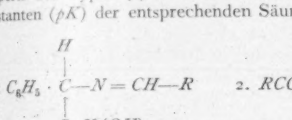
Asparagin
(1 mol $NaOH$) $[M]_D$: $-8,64^0$ $\quad -5,30^0$ $\quad$ (1 mol HCl) $+26,4^0$
$a = H \quad b = CH_2CONH_2$

Im Gegensatz zu diesen Verbindungen bemerkt man bei aktiven Sulfosäuren, die als Säure schon weitgehend dissoziiert sind, bei der Salzbildung nur geringe Drehungsänderungen (z. B. Sulfopropionsäure).

Substitution in Benzoesäure und Naphoesäureestern. Der Einfluß der Substituenden (nach Art und Stellung) im Benzolkern auf die Drehung der Benzoesäure und Naphtoesäureester des Menthols und Oktylalkohols ist bedeutend weniger leicht zu diskutieren, weil einerseits direkte Einflüsse durch die Kohlenstoffkette und anderseits Raumeffekte sich bemerkbar machen.

Prof. Mario Betti (Bologna), Optisches Drehungsvermögen und chemische Konstitution.

Es werden bemerkenswerte Zusammenhänge gefunden zwischen der optischen Aktivität von Körpern des Typus (1) und den Dissoziationskonstanten (pK) der entsprechenden Säuren (2):



1. $C_6H_5 \cdot \overset{H}{\underset{C_{10}H_6(OH)}{C}}—N=CH—R$ 2. $RCOOH$

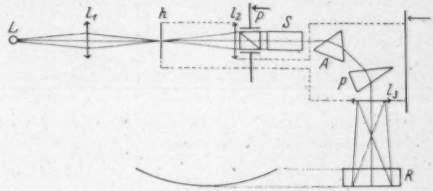
Trägt man die pK-Werte von 2 gegen die $[M]_D$ von 1 auf, so erhält man eine glatte Kurve, aus der man die eine der beiden Größen entnehmen kann, falls man die andere kennt. Die Messung der Drehung der Substanz (1) würde also genügen, um die (unbekannte) Dissoziationskonstante der Säure (2) zu erhalten. Neue Messungen unter Benützung von Lowrys absoluter Rotation $\left(a = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2};\ \lambda \to 0;\ \text{nur ein Term berücksichtigt}\right)$ zeigen, daß auch diese Größe in einem einfachen Zusammenhang mit der Dissoziationskonstanten steht $([M]_D = 83{,}32\,x^2 + 17{,}38\,x + 34{,}63$, wobei $x = pK - 3{,}4)$.

Optisches Drehvermögen und elektrisches Moment. Es wurde das elektrische Moment μ der Verbindungen (1) aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Benzollösungen bestimmt und eine fast lineare Abhängigkeit der Molekularrotation mit μ^2 festgestellt $\left(\text{d. h. dem mittleren Moment: } \frac{\mu^2}{3kT}\right)$.

R. Descamps (Brüssel), Methode zur Messung des optischen Drehvermögens im Ultraviolett.

Es soll hier eine Versuchseinrichtung von A. Cotton und R. Descamps beschrieben werden, die erlaubt, mit zwei photographischen Aufnahmen die Rotationsdispersion im Ultravioletten über einen größeren Wellenlängenbereich zu messen, während man gewöhnlich genötigt ist (z. B. bei Halbschattenapparaten) durch eine große Anzahl Aufnahmen bei verschiedenen Analysatorstellungen die Minimumlage (resp. gleiche Helligkeit beider Felder) aufzusuchen.

Das Bild eines Quecksilberbogens L wird durch ein achromatisches Quarz-Fluorit-System l_1 (Glyzerin als Bindemittel) auf dem Spalt h abgebildet. Die durch l_2 zur Achse parallel gemachten Strahlen treten zuerst in ein Glansches Prisma P (beweglich mit Kreisteilung) und dann in die, die Substanz enthaltende Küvette S ein. Zur spektralen Zerlegung dient ein Kalkspatprisma (60°) A, dessen brechende Kante parallel zur kristallographischen Hauptachse und zum Spalt steht, und das gleichzeitig als Analysator



dient. Durch ein Quarzprisma p wird der Strahl senkrecht zur ursprünglichen optischen Achse des Systems abgelenkt und durch das achromatische Objektiv auf der photographischen Schicht R abgebildet.

Während Polarisator, Polarimeterröhre und der photographische Film festgehalten werden, können Kollimator und Spektralapparat (A, p, l_3) um die optische Achse gedreht werden (Schwenkungsbereich 60°).

Zu einer Dispersionsmessung wird zuerst eine Leeraufnahme gemacht, die den Nullpunkt (Auslöschung aller Hg-Linien gleichzeitig) ergibt. Bei der Aufnahme mit der drehenden Substanz wird der Spektralapparat geschwenkt (etwa 10 bis 100 mal bei einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde). Aus dem photometrierten Film findet man die Stellungen der Auslöschung für jede Quecksilberlinie. Genauigkeit: $\pm$ 0,02°.

Als Verschlüsse der Polarimetergefäße wurden meist Quarzplatten (Minimumdicke 0,5 mm), senkrecht zur Achse geschnitten, verwendet. Sie sollen gut planparallel sein und die eine umgekehrte Rotation wie die zweite besitzen, damit sich die Drehung der Verschlüsse möglichst vollständig kompensiert. Glas kann nur ganz dünn verwendet werden (1/20 mm), hat aber dann den Nachteil, daß es sich durchbiegt und Linsenwirkung zeigt. Geschmolzner Quarz soll frei von Spannungsdoppelbrechung sein.

Thomas Martin Lowry und Glyn Owen (Cambridge), Bemerkungen zur Berechnung der Dispersionsgleichung.

Um Beziehungen zwischen dem optischen Drehvermögen und andern Eigenschaften eines Stoffes zu finden, ist es oft notwendig, die Dispersionsgleichung desselben zu kennen, da die Drehung allein von zu vielen Faktoren abhängt (Assoziation, Dissoziation, reversible isomere Umlagerungen, Temperatureinfluß, usw.).

Es hat sich gezeigt, daß die Dispersion der meisten Stoffe durch Formeln vom Drudeschen Typus, (jedoch mit einem oder mehreren Termen) wiedergegeben werden kann, wobei man, je nach dem man 2 oder 3 oder 4 Konstanten zur Darstellung nötig hat, von einfacher, komplexer oder anomaler Dispersion spricht.

Da die Messungen einen hohen Grad von Genauigkeit besitzen, ist die graphische Darstellung meist ungenügend und eine analytische Fassung vorzuziehen. Nachstehend soll der für die Praxis kürzeste Weg angegeben werden, um die einzelnen Konstanten der Drude-Gleichung zu erhalten.

1. Die zweikonstantige Formel:

$$\alpha = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

Man wählt zwei möglichst weit auseinander liegende Wellenlängen (λ_1, λ_2) und bestimmt die Drehung ohne am Apparat irgend etwas zu ändern. Ist $x = \lambda^2$, $y = \alpha$, $\lambda_0^2 = a$, $k = p$, so erhält die Dispersionsgleichung die Form: $y = \frac{p}{x - a}$ und die Werte a und p lassen sich aus $x_1 y_1 - a y_1 = x_2 y_2 - a y_2 = p$ bestimmen. Durch eine große Anzahl Drehungen bei andern Wellenlängen wird die erhaltene Beziehung geprüft.

2. Die dreikonstantige Formel:

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{k}{\lambda^2}.$$

Ergibt α gegen $1/\lambda^2$ aufgetragen keine Gerade, so muß ein dreikonstantiger Ausdruck verwendet werden. Die Dispersionsgleichung ist nun von der Form $y = \frac{p}{x - a} + \frac{q}{x}$; ausmultipliziert und das konstante Glied durch eine zweite Gleichung $(x_2 y_2)$ eliminiert, ergibt:

$$(x_1^2 y_1 - x_2^2 y_2) + A(x_1 y_1 - x_2 y_2) + B(x_1 - x_2) = 0$$

wobei $A = -a$ und $B = -(q + p)$ ist.
Eine dritte Beobachtung schafft uns ein neues Wertepaar $(x_3 y_3)$ und eine zweite Gleichung, aus der A und B berechnet werden können, woraus a, q, p leicht folgt.

3. Vierkonstantige Formel:

$$\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}.$$

Aus $y = \frac{p}{x - a} + \frac{q}{x - b}$ folgt durch Elimination des konstanten Gliedes $(aq + bp)$:

$$(x_1^2 y_1 - x_2^2 y_2) + A(x_1 y_1 - x_2 y_2) + B(x_1 - x_2) + C(y_1 - y_2) = 0.$$

Mittelst Drehungen bei zwei andern Wellenlängen erhält man zwei weitere Gleichungen, aus denen man die Konstanten A, B, C ableitet, die ihrerseits die in der Drude-Gleichung vorkommenden Größen zu bestimmen gestatten.

Prof. A. Cotton (Paris), Die Existenz razemischer Verbindungen in Lösungen und die Anwendung des Zirkulardichroismus zur Herstellung aktiver Verbindungen.

1. Razemate in Lösung.

Seit vielen Jahren war man gewohnt anzunehmen, daß razemische Verbindungen (d. h. Verbindungen von rechts und links Molekülen) nur in der festen Phase vorkommen, und daß sie sogleich quantitativ dissoziieren, wenn man sie auflöst, d. h. daß sie sich wie Mischungen der beiden optischen Antipoden verhalten. Es war daher wichtig festzustellen, daß im Kupfertartrat ($C_4H_4O_6\ Cu \cdot 3H_2O$) auch in Lösung die beiden Partner eine physikalisch definierte Verbindung darstellen. Dies wird augenfällig illustriert, wenn eine Lösung von links *Cu*-tartrat und rechts *Cu*-tartrat gemischt werden, indem die Farbe bei der Mischung eine wesentliche Vertiefung erfährt. Ein photometrischer Vergleich zeigt, daß die Absorption um 19 Proz. gestiegen ist.

2. Herstellung optisch aktiver Verbindungen durch Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht.

Zur Erzeugung optisch aktiver Körper aus Razematen wurde vom Autor schon im Jahre 1896 folgender Weg eingeschlagen: Kupfertartrate wurden mit links oder rechts zirkular polarisiertem Licht bestrahlt. Wegen der verschieden starken Absorption der einen Lichtart durch die beiden optischen Antipoden konnte erwartet werden, daß die eine Modifikation photochemisch rascher zerstört werde, als die andere, und daß daher nach der Bestrahlung von der einen Sorte mehr Moleküle übrigbleiben werden, als von der andern, was zu einer optisch aktiven Lösung führen müßte. Erst vor kurzem gelang es W. Kuhn den gewünschten Effekt am α-Brompropionsäureester nachzuweisen. Um maximale Ausbeute an aktiven Teilchen zu bekommen, wäre es notwendig, den Verlauf des Dichroismus im Gebiet von 2450 Å noch genauer zu untersuchen.

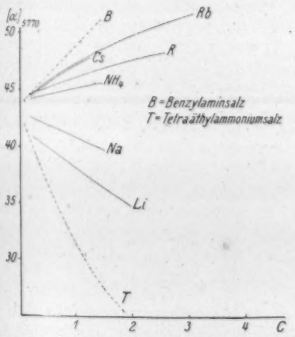
Vom experimentellen Standpunkt aus wird auf die großen Schwierigkeiten im kurzwelligen Ultraviolett aufmerksam gemacht und als Viertelwellenplatten Eis vorgeschlagen, weil es nur schwach absorbiert und wenig doppelbrechend ist. Die Bedeutung des Zirkulardichroismus liegt

darin, daß er eindeutig gestattet, zwischen einer aktiven farbigen Verbindung und einer Mischung aktiver Substanz mit Farbstoffen zu unterscheiden, indem letztere denselben niemals zeigen wird. Ob die Umkehrung richtig ist, nämlich, daß jede drehende und zugleich absorbierende Substanz Dichroismus besitzen muß, ist bis heute noch nicht entschieden.

Prof. E. Darmois (Paris), Salzeffekt und optisches Drehvermögen.

Die Veränderung, die das Drehvermögen erleidet, wenn man Neutralsalze zusetzt, ist von verschiedenen Seiten an der Weinsäure, Äpfelsäure usw. studiert worden. Für die vorliegende Studie wurden die Salze dieser Säuren verwendet, weil man (im Gegensatz zu den freien Säuren) annehmen kann, daß sie in wäßeriger Lösung vollständig dissoziiert sind.

Trägt man die spezifische Rotation der verschiedenen weinsauren Salze als Funktion der Weinsäureionkonzentration auf, so erhält man nachstehendes Diagramm.



Es fällt auf, daß die Reihenfolge der Kurven dieselbe ist, wie jene der Ionenradien. Die Erhöhung der Rotation wird der vom Felde des Kations herrührenden Deformation des Weinsäureions zugeschrieben; die Verminderung von $[\alpha]$ in Gegenwart von Li^+ und Na^+ der dehydratisierenden Wirkung dieser Ionen, da die Weinsäuremolekel als weitgehend hydratisiert angenommen wird. Gestützt wird diese letztere Vorstellung durch die $[\alpha]$ Werte des Benzylaminsalzes, das die gleiche Beweglichkeit besitzt wie das Li-ion, aber nicht hydratisiert ist.

Ähnliche Effekte erhält man, wenn man zu Weinsäuresalzen in kleinen Konzentrationen inaktive Salze desselben Metalles zusetzt. Beispielsweise ergeben sich für Zusätze von $LiCl$ folgende Drehungen:

c	0	1,068	2,64	3,95	5,27	8,00	9,65
$[\alpha]_D$	+41,6	+40,3	+37,0	+33,0	+25,15	+4,85	+5,95

Die Natur des Anions spielt bei kleinen Konzentrationen keine bedeutende Rolle.

Der Weinsäurediäthylester dreht schwächer sowie seiner wäßrigen Lösung Salze zugesetzt werden, wobei man sich zu erinnern hat, daß er in wäßriger Lösung nicht dissoziiert ist. Aus dem Darmoisschen geometrischen Diagramm kann man den Schluß ziehen, daß in Lösung zwei, im homogenen Zustande aber drei Formen vorhanden sein müssen. (Vgl. den gleichen Befund bei R. Lucas.)

Prof. G. Bruhat (Paris), Absorption und Rotationsdispersion von Weinsäurelösungen.

Um genauen Aufschluß über die in der Dispersionsformel der Weinsäure und ihren Salzen vorkommenden Eigenfrequenzen zu erhalten, wurden die im Ultraviolett liegender, die Rotation bestimmenden Absorptionsstellen untersucht.

Die Absorption möge dargestellt werden durch eine Formel vom Typus Ketteler-Helmholtz:

$$2n\varkappa = \sum \frac{\delta \Gamma \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \Gamma^2 \lambda^2}$$

λ_0 Stelle max. Absorp.
Γ/λ_0 Breite der Absorptionsstelle.

Erfahrungsgemäß ergibt sich (Bruhat et Pauthenier, Ann. Physique **5**, 439), daß $\Gamma^2 \lambda^2$ vernachlässigt werden kann gegen das erste Glied im Nenner. Daher soll versuchsweise die Absorption dargestellt werden durch:

$$2n\varkappa = \frac{\delta \lambda^2 \Gamma}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2},$$

da die Größe $\frac{\varkappa}{\lambda}$ proportional zur optischen Dichte y ist, kann man auch schreiben: $\frac{\lambda}{\sqrt{y}} = a(\lambda^2 - \lambda_0^2)$, d. h. $\frac{\lambda}{\sqrt{y}}$ gegen λ^2 aufgetragen ergibt eine Gerade.

Diese Linearität wurde bei den vorliegenden Versuchen auch gefunden und ermöglichte eine Bestimmung von λ_0, das sich zu 2330 Å ergab. Da die Absorption in der Gegend von 2220 Å stark ansteigt (experimentell nur qualitativ zugänglich), muß man annehmen, daß die Absorptionsstelle 2330 Å den Kopf einer Bande darstellt, deren Maximum bei etwa 2225 Å liegt.

Nach den Dispersionsformeln von Lowry und Austin (nur sichtbarer Bereich berücksichtigt)

müßte man in der Gegend von $\lambda = 1730$ Å und $\lambda = 2720$ Å Absorptionsstellen erwarten. Da die Absorptionskurve an diesen Stellen keine Singularitäten aufweist, können diese Werte physikalisch nicht reell sein. Dagegen ist es möglich, mit den Werten $\lambda_1 = 1750$ Å und $\lambda_0 = 2330$ Å die Drehung auch im Sichtbaren und Ultravioletten befriedigend darzustellen. Dabei ist zu bemerken, daß λ_1 keine physikalische Bedeutung zukommt, wohl aber λ_0, das einer beobachteten Absorptionsstelle entspricht. Wie sich die A und B-Koeffizienten mit der Konzentration der Lösung ändern, möge aus nachstehender Tabelle ersehen werden: (p = Prozentgehalt).

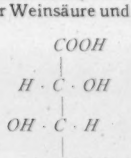
Tabelle 1.

P	A	B
1,1	24,161	17,774
5	23,894	17,936
9	23,694	17,914
18,25	23,440	18,060
40	23,550	18,222

Berechnet man auf dieselbe Weise die Dispersionskurven der K- und Na-Salze der Weinsäure, so findet man, daß λ_0 konstant bleibt, während λ_1 sich zu 1640 Å ergibt. λ_0 kann daher, wie es sich auch aus den Absorptionsmessungen ergibt, dem Weinsäureion zugeschrieben werden.

Änderung der Absorption mit der Konzentration. Da oft angenommen wird, daß, entsprechend den zwei Gliedern der Dispersionsgleichung, zwei Arten von Weinsäuremolekülen in der Lösung vorkommen, deren relative Anzahl sich mit der Konzentration ändert, wurde die Absorption an den Stellen $\lambda = 2804$ Å und $\lambda = 2537$ Å als Funktion der Konzentration gemessen. Es zeigte sich, daß sich die Absorption proportional mit der Konzentration änderte, daß also das Beersche Gesetz erfüllt war. Daraus darf geschlossen werden, daß sich die chemische Struktur der Moleküle mit der Konzentration nicht ändert. Zur Erklärung der komplexen Dispersion der Weinsäure genügt es anzunehmen, daß die Weinsäure zwei Gruppen von Elektronen enthält, die die verschiedene Größe und das entgegengesetzte Vorzeichen der Drude-Terme bewirken. Die Abhängigkeit von der Konzentration wird auf die Deformation des Moleküles durch die molekularen Felder zurückgeführt, was besonders einleuchtend ist, da nach Mallemann die optische Aktivität gegen solche Störungen viel empfindlicher ist als etwa die Absorption.

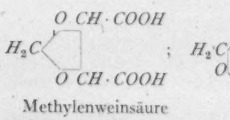
Percy Corlett Austin (London), Rotationsdispersion der Weinsäure und ihrer Derivate.



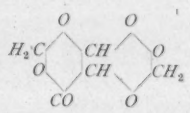
Weinsäure.

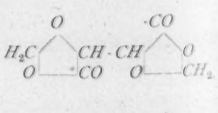
Das optische Drehvermögen der Weinsäure ist anomal und kann daher nur durch eine Formel mit 2 Termen verschiedenen Vorzeichens dargestellt werden: $\alpha = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$. Dabei erstreckt sich der Spektralbereich von 3941 bis 6700 Å. Diese Tatsache kann so gedeutet werden, daß sich in der gewöhnlichen Weinsäurelösung zwei verschiedene Isomere befinden, die verschieden großes und entgegengesetztes Drehvermögen besitzen. (Vgl. ähnliche Ansichten bei R. Lucas, K. L. Wolf.) Es sollte daher untersucht werden, ob es nicht Weinsäurederivate gibt, die nur in der einen Form vorkommen und deshalb einfache Dispersion (nur ein Drude-Term) zeigen müßten.

Da vermutet wurde, daß die Weinsäureisomeren mit der Drehbarkeit der obern Molekülhälfte gegen die untere zusammenhängen, wurden Verbindungen hergestellt, in denen die beiden *OH*-Gruppen durch eine „Brücke" verbunden sind, und so die Rotation künstlich aufgehoben ist. Tatsächlich brachte dieser Eingriff in die Weinsäuremolekel die Anomalität der Dispersion zum Verschwinden und bewirkte überdies, daß die Rotation in Lösung von der Konzentration fast unabhängig blieb. Die untersuchten Verbindungen dieser Art sind:



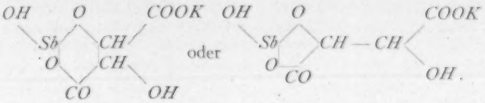
Methylenweinsäure



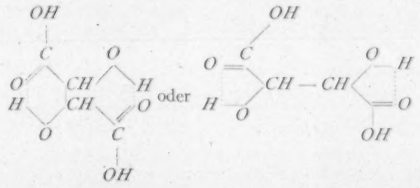


Diese Feststellung läßt auch die einfache Dispersion des Brechweinsteins verstehen, dem daher

folgende Struktur zugewiesen wird:



Als mögliche isomere Formen der Weinsäure werden folgende Konfigurationen vorgeschlagen:



Dr. René Lucas (Paris), Über die Ursache der Änderung des Drehvermögens eines aktiven Körpers.

Das Drehvermögen eines aktiven Körpers ändert sich mit der Wellenlänge des benutzten Lichtes, der Temperatur, der Konzentration und dem Lösungsmittel. Zur Erklärung der verschiedenen letztgenannten Faktoren möge angenommen werden, daß der Körper sich in verschiedenen Zuständen von verschiedener Drehung und Dispersion befinden könne. Zur Berechnung benutzen wir die Darmoissche Beziehung für ein binäres Gleichgewicht aktiver Komponenten, nach der gilt:

$$\frac{|\alpha|_1 - |\alpha|_3}{|\alpha|_2 - |\alpha|_3} = \frac{|\alpha'|_1 - |\alpha'|_3}{|\alpha'|_2 - |\alpha'|_3} = \text{konstant.},$$

wenn $|\alpha|_1$, $|\alpha|_2$, $|\alpha|_3$, $|\alpha'|_1$, $|\alpha'|_2$, $|\alpha'|_3$ die Rotationen für drei verschiedene Konzentrationen und Wellenlängen λ und λ' bedeuten. Obige Beziehung als Determinante geschrieben lautet:

$$\begin{vmatrix} |\alpha|_1 - |\alpha|_3, & |\alpha|_2 - |\alpha|_3 \\ |\alpha'|_1 - |\alpha'|_3, & |\alpha'|_2 - |\alpha'|_3 \end{vmatrix} = 0.$$

Falls mehr als nur zwei Isomere existieren, liegt es nahe, als Verallgemeinerung zu schreiben:

$$\begin{vmatrix} |\alpha|_1 - |\alpha|_4, & |\alpha|_2 - |\alpha|_4, & |\alpha|_3 - |\alpha|_4 \\ |\alpha'|_1 - |\alpha'|_4, & |\alpha'|_2 - |\alpha'|_4, & |\alpha'|_3 - |\alpha'|_4 \\ |\alpha''|_1 - |\alpha''|_4, & |\alpha''|_2 - |\alpha''|_4, & |\alpha''|_3 - |\alpha''|_4 \end{vmatrix} = 0,$$

wenn $|\alpha|_1 \ldots |\alpha|'_1 \ldots |\alpha|''_4$ die spezifischen Drehungen für vier Konzentrationen und drei Wellenlängen bedeuten. Diese Darstellungsweise kann ohne Einschränkung auf mehr als drei Komponenten verallgemeinert werden, wobei nur nötig ist, daß die Komponenten des Systemes verschiedene Dispersion besitzen.

Die oben angeführte Methode ist auf Weinsäuremethyl- und Äthylester angewandt worden. Es hat sich herausgestellt, daß sowohl Temperatureinfluß, Lösungsmitteleffekt als auch beide kombiniert innerhalb der Fehlergrenze den Messungen gerecht werden, wenn man annimmt, daß ein Dreikomponentensystem vorliegt.

Mechanismus des Temperatur- und Lösungsmitteleffektes.

Wenn $|\alpha|_A$, $|\alpha|_B$, $|\alpha|_C$ die spezifischen Drehungen der einzelnen Isomeren bezeichnen, so ist die Konzentration der einzelnen Komponenten:

$$w_A = w_0 e^{-\frac{W_A}{RT}} \quad (W_A\text{: innere Energie der Teilchensorte } A.)$$

$$w_B = w_0 e^{-\frac{W_B}{RT}}$$

$$w_C = w_0 e^{-\frac{W_C}{RT}} \quad (R\text{: Gaskonstante; T abs. Temperatur.})$$

Aus den spezifischen Rotationen und den Konzentrationen der einzelnen Lösungspartner berechnet sich das Drehvermögen der Lösung selbst zu:

$$[\alpha] = \frac{[\alpha]_A e^{-\frac{W_A}{RT}} + [\alpha]_B e^{-\frac{W_B}{RT}} + [\alpha]_C e^{-\frac{W_C}{RT}}}{e^{-\frac{W_A}{RT}} + e^{-\frac{W_B}{RT}} + e^{-\frac{W_C}{RT}}}$$

Man kann nun leicht einsehen, daß dieser Ausdruck als Funktion von T kein Maximum zeigt, wenn nur ein Zweikomponentensystem vorausgesetzt wird; wenn aber ein Gemisch von drei Isomeren vorliegt, können kein, ein oder zwei Maxima auftreten, entsprechend der Erfahrung, die ein Maximum liefert.

Die Rolle, die das Lösungsmittel spielt, kann in ähnlicher Weise erfaßt werden. Ein Molekül der Sorte A möge die innere Energie W_A besitzen; W_{AS} sei die Energie zwischen Lösungs-

mittel und A, und die totale Energie: $W'_A = W_A + W_{AS}$. Dieselbe Bezeichnung gelte für Molekülsorte B: $W'_B = W_B + W_{BS}$. Dann beträgt das Verhältnis der Konzentration der beiden Molekülmodifikationen:

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{e^{-\frac{W'_A}{RT}}}{e^{-\frac{W'_B}{RT}}} = e^{-\frac{(W_A - W_B) + (W_{AS} - W_{BS})}{RT}}.$$

Der Ausdruck $W_{AS} - W_{BS}$ ändert sich dabei von Lösungsmittel zu Lösungsmittel.

Struktur der Isomeren der Weinsäure:

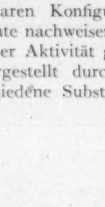
Es wird angenommen (wie meist in der klassischen Stereochemie), daß die einzelnen Gruppen um die *CHOH—CHOH*-Bindung drehbar seien, und daß drei besonders stabile Stellungen der beiden Molekülhälften gegeneinander vorkommen. (Vgl. ähnliche Schlüsse von andern Gesichtspunkten aus bei Austin und Wolf.) Es wird darauf hingewiesen, daß der Kristallpolymorphismus auch vom Standpunkt der Isomerengemische verstanden werden kann, indem jeder Konfiguration eine Kristallform entsprechen würde, die aber beim Schmelzen wieder das Gemisch der verschiedenen Modifikationen lieferte.

Glyn Owen, Einfluß der Konzentration auf die Konstanten der Rotationsdispersionsgleichung des Kamphers in Aethylalkohol.

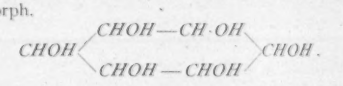
Es werden die (α) Werte von Kampherkonzentrationen von 5 Proz. bis 50 Proz für 18 Wellenlängen in den Grenzen 4358 Å bis 6707,9 Å gemessen, und die zugehörigen Dichten bestimmt. Es ist möglich, die Resultate durch die dreikonstantige Drude-Gleichung: $\alpha = \frac{k_1 - \lambda_1^2}{\lambda^2} - \frac{k_2}{\lambda_2}$ wiederzugeben, wobei sich k_1 von 16,5 bis 17,0, k_2 von 8,0 auf 6,5 ändert und die Eigenfrequenz λ_1 sich von 3030 Å auf 3100 Å verschiebt. Es ist zu bemerken, daß λ_1, wie es sich aus der Dispersionsformel ergibt, nicht mit dem Wert übereinstimmt, den man durch Adsorptionsmessungen an sehr verdünnten Lösungen findet.

W. H. Mills F. R. S. (Cambridge), Molekulare Dissymmetrie.

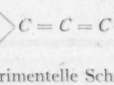
Wir wissen seit Pasteur, daß es notwendig ist, um optische Aktivität zu erhalten, daß das Molekül in zwei enantimorphen Formen existiert. Es soll die Frage beantwortet werden, ob an Hand des bis heute angesammelten Materials auch die Umkehrung dieser Behauptung richtig ist: Ist jede molekulare Konfiguration, die nach Pasteur dissymmetrisch ist, auch optisch aktiv? Wir wollen nachfolgend eine kurze Übersicht geben von all den verschiedenen Typen von molekularen Konfigurationen, von denen man bis heute nachweisen konnte, daß sie Anlaß zu optischer Aktivität geben. Der einfachste Fall wird dargestellt durch das C-Atom, das vier verschiedene Substituenden trägt:



Es liegt hier der klassische Fall des asymmetrischen Kohlenstoffatomes vor. Daß es nicht immer möglich ist, die Asymmetrie einem einzigen C-Atom, sondern eher dem ganzen Molekül zuzuschreiben, ersieht man aus dem Bau des Innosites. Von den verschiedenen Anordnungen (neun im ganzen) sind sieben symmetrisch und zwei enantimorph.

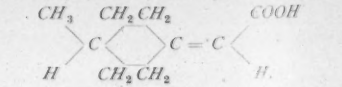


Prinzipiell sollten unsymmetrische Derivate des Allens $H_2C = C = CH_2$ optisch aktiv sein:

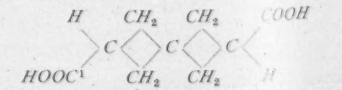


doch haben bis heute experimentelle Schwierigkeit es nicht erlaubt, diese Verbindungstypen in aktiver Form herzustellen.

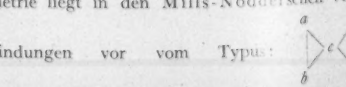
Ersetzt man eine Doppelbindung durch einen Ring, so erhält man Körper, die sich als optisch spaltbar erwiesen: z. B. die Perkin-Wallach-Popesche Methylcyclohexylidenessigsäure:



Werden beide Doppelbindungen des Allens durch Ringe ersetzt, so erhält man die Spiroverbindungen: Cyclobutanespirocyclobutan-1, 1'-dicarbonsäure von Feist und gespalten von Backer und Schurink.



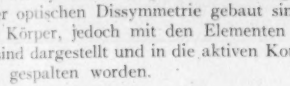
Eine andere Klasse von molekularer Dissymmetrie liegt in den Mills-Nodderschen Verbindungen vor vom Typus:



deren erster Vertreter das Ketodilacton der Benzophenon 2 4 2′ 4′ tetrakarbonsäure war. Es ist auffällig, wie symmetrisch diese Verbindungen trotz ihrer optischen Dissymmetrie gebaut sind. Ähnliche Körper, jedoch mit den Elementen *B* oder *Be* sind dargestellt und in die aktiven Komponenten gespalten worden.

Stickstoff.

Neben den asymmetrischen quaternären Ammoniumsalzen von Pope und Peachy

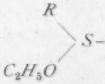


und den asymmetrischen Aminoxyden von Meisenheimer

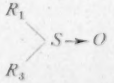
sind noch

Sulfoniumsalze

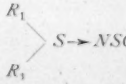
Sulfonsäureester



Sulfonoxyde

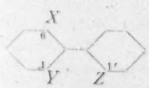


Sulfilime

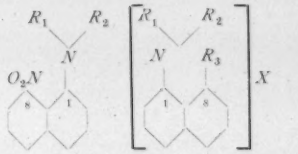


Es kann ihre optische Aktivität verstanden werden, wenn man die $S \rightarrow O$, resp. $S \rightarrow N$ Bindung als semipolar auffaßt (Lewis). Eine bemerkenswerte Klasse von optisch aktiven Verbindungen liegt in den aktiven Kobaltkomplexsalzen des Äthylendiamins $H[Co\,(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 NH_2)_3]$ und des Kaliumchromoxalates vor. Diese Verbindungen sind teilweise sehr stabil und weisen gelegentlich sehr hohe Drehungen auf.

Als letzte Gruppe aktiver Verbindungen mögen die Derivate des Diphenyls und ähnlich gebauter Substanzen diskutiert werden. Notwendig zum Entstehen optischer Aktivität ist das Vorkommen von drei verschiedenen Substituenden in der 1/6-Stellung.



Die chemische Natur der Gruppen scheint unwesentlich zu sein. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß diese Art molekularer Asymmetrie der verminderten Drehbarkeit um die Verbindungslinie der beiden Benzolkerne zugeschrieben werden muß, denn eine rohe Abschätzung zeigt, daß die bis heute verwendeten Substituenden soviel Raum beanspruchen, daß eine freie Drehung nicht mehr zustande kommen kann[1]). Diese Vorstellung wurde noch geprüft, indem Derivate des 8-Nitro-*l*-Naphthylamins (1)

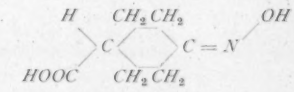


(2)

und des 8-Aminochinolins (2) auf ihre Spaltbarkeit geprüft und tatsächlich auch optisch aktiv erhalten wurden.

Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse scheint es wohl sicher zu stehen, daß enantiomorphe Molekelkonfigurationen stets optische Aktivität zur Folge haben werden.

Eine andere Verbindung, die einen eigenen Typus von molekularer Dissymmetrie darstellt, liegt in Oxim der Cyclohexanone-4-karbonsäure vor. Hier nämlich muß die dritte Valenz des doppelt gebundenen Stickstoffes aus der durch die beiden andern Valenzen bestimmten Ebene herausragen, da sonst die beiden Formen zur Deckung gebracht werden könnten.



Es liegen noch andere Fälle vor, die mit Sicherheit auf solche Isomerien hinweisen.

Schwefel.

Eine Reihe von *Co*-valenten Schwefelverbindungen sind in optisch aktivem Zustand erhalten worden:

optisch aktive Formen des spirozyklischen phenylkarbäthoxybispyridiniumions erhalten worden.

1) Prinzipiell ist es jedoch auch möglich, daß die von den Dipolen herrührenden elektrostatischen Kräfte die Drehung verhindern, da bei einer Entfernung von ca. 3—4 Å die gegenseitige potentielle Energie schon von der Größenordnung kT ist! [Anm. des Verfassers].

J. Kenyon, Beziehung zwischen Drehvermögen der Glieder homologer Reihen.

Untersucht man das Drehungsvermögen von Verbindungen vom Typus:

$$C_2H_5 \cdot \overset{H}{\overset{|}{C}} \cdot OH \qquad \text{und}$$

$$CH_3 \cdot \overset{H}{\overset{|}{C}} \cdot OH; \qquad R = CH_3,\ C_2H_5 \cdots C_xH_{2x+1}$$

so beobachtet man, daß die Molekularrotation sich stetig ändert, daß aber, wenn $x = 5{,}10$ ist, Exaltationen dieser Größe auftreten (besonders ausgeprägt in Alkohol- oder Benzollösungen). Die Erklärung liegt im spiralartigen Aufbau der Kohlenstoffketten die pro Umgang etwa 5 C-Atome enthalten. Diese Erscheinung tritt nicht auf im Falle der homologen Alkohole der Formel:

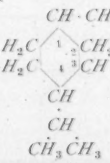
$$CH_3 \quad H$$
$$\cdot \quad \cdot$$
$$CH \cdot COH \cdot$$
$$\cdot \quad |$$
$$CH_3 \quad R$$

Die Dispersion der verschiedenen Glieder einer Reihe nähert sich mit steigendem x einem konstanten Wert, wobei:

$$\frac{[\alpha]_{4359}}{[\alpha]_{5461}} = 1{,}6 - 1{,}7.$$

Prof. John Read (St. Andrews), Optische Superposition.

Befinden sich in einem Molekül zwei oder mehrere asymmetrische Zentren, so ist von Vant' Hoff postuliert worden, daß sich die jedem einzelnen Zentrum zukommenden Drehungsbeiträge addieren oder subtrahieren. Die bisher ausgeführten Arbeiten lassen aber erkennen, daß es nicht angängig ist, den Drehungsbeitrag eines asymmetrischen Atomes als unabhängig von den übrigen Bestandteilen des Moleküles zu betrachten. Im besten Falle besteht Aussicht, die Aktivität von stereoisomeren Molekülen zu berechnen, da hier die Art und strukturelle Anordnung der Radikale sich gleich bleibt beim Übergang von einem aktiven Molekül zu einem andern, denn es wird ja nur die räumliche Verteilung dieser Gruppe geändert. Da zyklische Verbindungen gegenüber aliphatischen den Vorteil der größten Stabilität besitzen, wurden die stereoisomeren Menthylamine und 16 Derivate derselben untersucht:



Menthylamin

wobei 1, 3, 4 asymmetrische C-Atome darstellen. Die räumliche Konfiguration der Isomeren wird, von chemischen Gesichtspunkten ausgehend, folgendermaßen angegeben:

	I	II	III	IV
1. C-Atom	$CH_3 \mid H$	$CH_3 \mid H$	$CH_3 \mid H$	$CH_3 \mid H$
3. C-Atom	$H \mid NH_2$	$NH_2 \mid H$	$NH_2 \mid H$	$H \mid NH_2$
4. C-Atom	$H \mid CH \cdot (CH_3)_2$	$H \mid CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CH \mid H$	$(CH_3)_2CH \mid H$
	l-Menthylamin	*d*-neo-	*d*-ißo-	*d*-isoneo
	$[\alpha]_D$: $-43{,}2^0$	$+15{,}1^0$	$+28{,}8^0$	$+0{,}28^0$
Azetylderivat	$[\alpha]_D$: $-81{,}7^0$	$+53{,}0^0$	$+30{,}7^0$	$-2{,}6^0$.

Aus den $[\alpha]_D$ Werten läßt sich erkennen, daß die Summe der Rotationen von je 2 Isomeren gleich und entgegengesetzt ist der Summe der Rotation der beiden andern, d. h. die Summe aller vier Werte ist gleich Null. Es scheint, daß in diesem Falle die Superpositionsregel bestätigt wird. Aus diesen Drehwerten kann man ableiten, daß (für das Azetylderivat) der Beitrag der Gruppe 1: $\pm 25{,}4^0$; von 3: $\pm 42{,}0^0$ und 4: $\pm 14{,}2^0$ ausmacht. Aus diesen Werten läßt sich $[\alpha]_D$ für jede Konfiguration berechnen.

Einfluß durch neue in einen Molekularverband eingeführte Gruppen. Man kann keine Regelmäßigkeiten erwarten, wenn etwa Moleküle vom Typus *Cabcd* in solche wie *Cabce* übergeführt werden, wegen der starken gegenseitigen Beeinflussung der Gruppen. Man kann aber hoffen, daß in geeigneten Fällen wie etwa den Menthylaminen diese Störungen klein seien, und tatsächlich ergibt sich bei der Einführung verschiedener Substituenden in die NH_2-Gruppe folgendes Resultat: Die Summe der Erhöhung der $[\alpha]_D$-Werte von I + III ist gleich jener von II + IV. Es scheint daher aus diesen Untersuchungen hervorzugehen, daß die Menthylamin- (und Menthol-)Derivate dem Ideal der optischen Superposition weitgehend entsprechen.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Neue Untersuchungen über die blaugraue Brennfleckstrahlung der Lilienfeld-Röntgenröhre.

Von Franz Rother und Willi M. Cohn.
Mit Tafel XIII.

Inhaltsangabe. Einleitend wird eine Übersicht über die bisherigen Untersuchungen gegeben, welche die sichtbare Brennfleckstrahlung von Lilienfeld-Röntgenröhren zum Gegenstand haben. Dann wird über spektrographische Untersuchungen berichtet, welche zeigen, daß das Spektrum dieser Brennfleckstrahlung von blaugrauer Farbe kontinuierlich ist. Es wird auf die Ergebnisse der Untersuchungen im Sichtbaren und Ultravioletten eingegangen, welche mit Hilfe von Glas- und Quarzoptik bei verschiedenen Betriebsbedingungen der Röhre durchgeführt wurden. Es wird gezeigt, daß das Auftreten des kontinuierlichen Spektrums auch dann auf der Antikathode erfolgt, wenn nur zwischen Glüh- und Lochkathode, nicht aber zwischen Lochkathode und Antikathode Spannung gelegt wird. Es wird auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, daß das blaugraue Brennfleck-licht auf ein Zusammenwirken von Elektronen und positiven Ionen zurückzuführen ist.

I. Bisherige Untersuchungen an Lilienfeld-Röntgenröhren.

Bei gasgefüllten Röntgenröhren, bei welchen die Entladung durch Ionenstoß eingeleitet und aufrecht erhalten wird, sowie bei stark evakuierten Lilienfeld-Röntgenröhren tritt auf der Antikathode ein sichtbarer Brennfleck von blaugrauer Farbe auf, welcher besonders gut bei den Lilienfeld-Röhren beobachtet werden kann. Nach Lilienfeld[1]) soll dieses Brennflecklicht auch bei den Hochvakuumröntgenröhren von Coolidge auftreten, jedoch dort durch den Reflex des Heizdrahtes überstrahlt werden.

Die blaugraue Strahlung der Lilienfeld-Röhre tritt neben der Wärmestrahlung und der Röntgenstrahlung auf; sie wird bei genügender Stromdichte auf (gekühlten) Antikathoden aus Wolfram, Molybdän, Platin, Iridium usw. beobachtet. Ihre Farbe ändert sich mit wachsender spezifischer Belastung von blauviolett bis weißlichblau, im allgemeinen ist sie „blaugrau". — Lilienfeld[2]) nimmt an, daß bei seinen Röhren das blaugraue Brennflecklicht dadurch hervorgerufen wird, daß von der Glühkathode Elektronen auf die Lochkathode aufprallen und daß dadurch die Bohrungswand der Lochkathode ihrerseits zum Ausgangspunkt von Kathodenstrahlen wird, welche die Strahlungen des Brennflecks auf der Antikathode — bei genügender Beschleunigung durch die angelegte hohe Spannung zwischen Lochkathode und Antikathode — hervorruft.

In den Arbeiten von Lilienfeld[1]) und Lilienfeld und Rother[3]) ist das Spektrum der blaugrauen Strahlung im Sichtbaren untersucht worden. Wir haben nun die früheren Versuche zum Teil wiederholt und durch neue Messungen ergänzt, welche insbesondere im Hinblick darauf vorgenommen wurden, festzustellen, wie weit sich das Spektrum ins Kurzwellige erstreckt — nehmen doch Lilienfeld und Rother an, daß sich die blaugraue Strahlung zum mindesten in einem Teil des kontinuierlichen Röntgenspektrums fortsetzt. — Im folgenden wird zunächst über die Ergebnisse der Untersuchungen mit Glasoptik, dann über Versuche mit Quarzoptik berichtet, welche an einer besonders hergestellten Röntgenröhre durchgeführt wurden. Auf einige theoretische Fragen, welche in Zusammenhang mit diesen und anderen Untersuchungen stehen, wird hier nur kurz hingewiesen, ausführlich an anderer Stelle eingegangen werden.

II. Untersuchungsergebnisse bei Verwendung von Glasoptik.

Die oben erwähnten Untersuchungen an stark evakuierten Lilienfeld-Röntgenröhren wurden in der Weise durchgeführt, daß (außerhalb des Glasrohres) gegenüber der Antikathode ein optisches System, bestehend aus Kollimator, totalreflektierendem Prisma und Spektrographen angeordnet wurde; auf diese Weise sollte verhindert werden, daß die durch die Glaswand austretenden Röntgenstrahlen die photographische Platte des Spektrographen direkt erreichten und sie in unkontrollierbarer Weise schwärzten. Die Spektrographen waren mit Glasoptik ausgerüstet, besondere Beobachtungsfenster waren am Rohr nicht vorgesehen.

Bei diesen Untersuchungen zeigte es sich, daß die sichtbare Strahlung des Brennflecks der Lilienfeld-Röhre ein kontinuierliches Spektrum aufweist, welches — neben dem Temperaturspektrum — von etwa 520 bis 390 mμ verfolgt werden konnte. Das Intensitätsmaximum liegt im Blauen. Auch durch neue Untersuchungen mit Glasoptik und stärkerer Dispersion als ursprünglich benutzt, gelang es nicht, das Kontinuum in Linien, Banden oder in anderer Weise aufzulösen.

1) J. E. Lilienfeld, Die sichtbare Strahlung des Brennflecks von Röntgenröhren. Physik. Zeitschr. **20**, 280—282, 1919.

2) J. E. Lilienfeld, Die Hochvakuumröntgenröhren. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **16**, 105—189, 1919.

3) J. E. Lilienfeld u. F. Rother, Untersuchungen über die sichtbare, blaugraue Brennfleckstrahlung an der Lilienfeld-Röhre. Physik. Zeitschrift **21**, 249—256, 1920.

Wesentlich ist es, daß bei Verwendung verschiedener Materialien als Antikathoden keine Unterschiede im Kontinuum erhalten wurden; Begrenzung und Intensitätsverteilung erschienen unverändert bei allen Substanzen.

III. Untersuchungsergebnisse bei Verwendung von Quarzoptik.

Für diese Untersuchungen wurde ein Lilienfeld-Röntgenrohr hergestellt, welches in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Der Glühdraht G ist seitlich angebracht und durch einen Kasten V lichtdicht abgeschirmt, so daß kein Licht von der

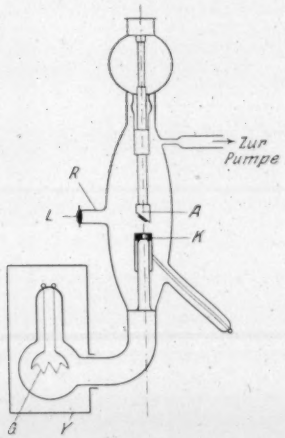


Fig. 1. Lilienfeld-Röntgenrohr für Beobachtungen mit Quarzoptik

A = Antikathode
G = Glühkathode
K = Lochkathode
L = Linse aus Kieselglas
R = Beobachtungsansatz
V = Lichtdichter Kasten.

„Glühlampe" G auf die Antikathode A fällt. K ist die Lochkathode mit einer Bohrung von 4 mm Durchmesser und 8 mm Länge, A die Antikathode aus Wolfram, welche unter 45^0 gegenüber dem auffallenden Kathodenbündel abgeschrägt ist. Ihr gegenüber ist ein Beobachtungsrohr R angeblasen, an welches eine Linse L aus Kieselglas (Quarzglas) gekittet ist; auf diese Weise ist es möglich, den Brennfleck in möglichster Größe anzuvisieren (im Gegensatz zu Lilienfeld und Rother[3]), welche mit streifender Inzidenz arbeiteten).

Die Apparatur wurde in gleicher Weise wie von Lilienfeld[2]) beschrieben betrieben („Zweigwiderstandsschaltung"); das Rohr war offen und lag an einer rotierenden Vorpumpe und an zwei Hochvakuumquecksilberpumpen der damaligen Bauart; zur Fernhaltung der Quecksilberdämpfe war eine Gasfalle mit flüssiger Luft angeordnet.

Bei dem benutzten Rohr gelang es durch Verlängerung der Bohrung der Lochkathode, einen kreisförmigen Brennfleck zu erhalten, während die früher untersuchten Lilienfeld-Rohre meist einen ringförmigen Brennfleck besaßen. (Bezüglich eingehender Versuche über die Beeinflussung der ringförmigen Gestalt des Brennflecks wolle man auch die Arbeiten von Swinton[4]) und Wood und Thewlis[5]) vergleichen.) — Die spektrographischen Aufnahmen erfolgten mit Hilfe des bekannten, lichtstarken Fueßschen Quarzspektrographen (Plattengröße 6,5 × 9 cm), welcher scharf auf das Ultraviolett unterhalb $\lambda = 300\ m\mu$ eingestellt war und mit welchem im Gebiet 200 bis 500 $m\mu$ beobachtet werden konnte. Der Brennfleck wurde mit Hilfe eines Kollimators auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet; die photographische Platte war durch einen Bleischirm vor der direkten Einwirkung der Röntgenstrahlen geschützt. Die Anordnung von total reflektierenden Prismen oder dgl. im Strahlengang erwies sich nicht als notwendig, wie eingehende Vorversuche ergaben. Zur Verwendung gelangten blauempfindliche Hauff-Extrarapidplatten, sowie bei einigen Aufnahmen AGFA-Röntgenplatten (Entwicklungszeit: 5 Minuten, Rodinal 1:20). — Das Rohr wurde unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht:

a) Ergebnisse bei üblichem Betrieb des Lilienfeld-Rohres.

Das Lilienfeld-Rohr wurde „weich" betrieben, d. h. es lagen zwischen G und K 5—10 kV und zwischen K und A 45 kV Spitzenspannung, die Stromstärke betrug etwa 2 mA. Auch bei dieser geringen spezifischen Belastung trat ein Brennfleck von blaugrauer Farbe auf.

Über die Entladungsbedingungen im Lilienfeld-Rohr ist das folgende zu bemerken: Lilienfeld glaubte, daß bei der Erzeugung der Röntgenstrahlen usw. eine Ionisation keine Rolle spielen kann — nahm er doch an, daß sein Rohr ein Vakuum von etwa 10^{-7} mm Hg aufweist. Andererseits ist es bekannt, daß das Lilienfeld-Rohr auch bei geringem Gasgehalt, welcher mit den Mitteln der damaligen Zeit kaum zu ver-

4) A. A. C. Swinton, Some experiments with cathode rays. Proc. R. Soc. **61**, 79—95, 1897.
5) W. A. Wood and J. Thewlis, Behaviour of electrons in a gas tube. Nature **125**, 457—458, 1930.

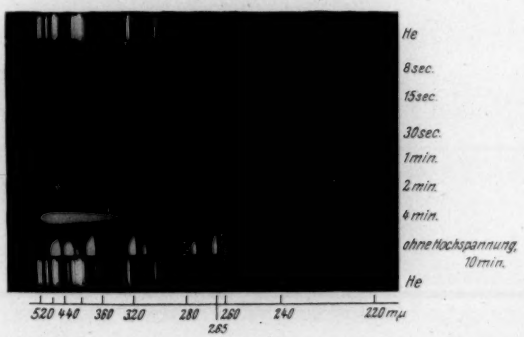


Fig. 2. Serienaufnahme des blaugrauen Brennflecklichtes mit Quarzoptik.

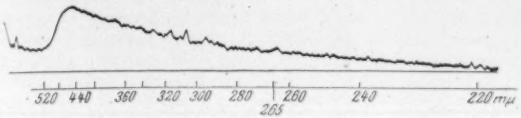


Fig. 3. Mikrophotometerkurve der Aufnahme mit 15 sec Belichtungsdauer.

Fig. 4. Mikrophotometerkurve der Aufnahme mit 4 min Belichtungsdauer.

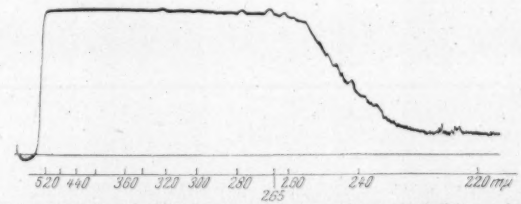


Fig. 5. Mikrophotometerkurve einer Aufnahme mit 32 min Belichtungsdauer.

meiden war, noch einwandfrei arbeitet (Lilienfeld[1]), Coolidge[6]), Seemann[7])).

Da bei dem benutzten Versuchsrohr ein Quarzfenster aufgekittet war, wurde nur bei ständig laufenden Pumpen gearbeitet. Infolge des Fensters war es auch nicht möglich, das Glasrohr selbst vollständig auszuheizen, so daß bei den Aufnahmen — selbst nach tagelangem Pumpen — einzelne Gaslinien auftraten (besonders bei langzeitigen Aufnahmen bemerkbar). Weiterhin soll erwähnt werden, daß bei längerer Belastung die Antikathode leicht ins Glühen geriet; die Aufnahmen wurden jedoch im kalten oder doch nur mäßig erwärmten Zustand der Antikathode vorgenommen, da die blaue Farbe durch das Glühen der Antikathode anscheinend überdeckt wurde.

In Fig. 2 ist eine charakteristische Serienaufnahme des blaugrauen Brennflecklichtes mit Quarzoptik wiedergegeben, welche bei den angeschriebenen Belichtungszeiten erhalten ist. (Zum Vergleich sind zwei Spektren eines *He*-Geißlerrohres in Quarzglaskapillare auf die gleiche Platte aufgenommen, weiterhin eine später zu besprechende Aufnahme des Brennflecks ohne Hochspannung; Spaltbreite: 0,1 mm.) — Man erkennt, daß auch hier das Spektrum kontinuierlich zu verlaufen und sich mit wachsender Belichtungsdauer weiter ins Ultraviolett zu erstrecken scheint; besonders bei den langzeitig belichteten Aufnahmen treten einige Linien hervor, welche auf die Gasreste im Rohr zurückzuführen und leicht zu identifizieren sind — in erster Linie als *Hg*-Linien (die Aufnahmen mit längerer Belichtungsdauer wurden aus den bereits erwähnten Gründen derart erhalten, daß das Rohr wiederholt ein- und ausgeschaltet wurde).

In den Figuren 3 und 4 sind Mikrophotometerkurven der Spektren von 15 sec und 4 min Belichtungsdauer wiedergegeben, in Fig. 5 ist die Mikrophotometerkurve einer Aufnahme auf einer anderen Platte mit 32 min Belichtungsdauer dargestellt. (Mikrophotometer nach Goos und Koch[8]); Ordinate: Schwärzung der Platte in

6) W. D. Coolidge, A powerful Röntgen ray tube with a pure electron discharge. Phys. Rev. **2**, 409—430, 1913.

7) H. Seemann, Die lineare Polarisation des blauen Brennflecklichtes der Lilienfeld-Röntgenröhre. Physik. Zeitschr. **22**, 581—582, 1921. — Versuch zum Nachweis der Polarisation der Röntgenstrahlen einer Lilienfeld-Röntgenröhre. Zeitschr. f. Phys. **55**, 371—373, 1929.

8) F. Goos u. P. P. Koch, Über eine Neukonstruktion des registrierenden Mikrophotometers. Zeitschr. f. Phys. **44**, 855—859, 1927.

einem willkürlichen Maßstab, Abszisse: Wellenlänge in vergrößertem Maßstab gegenüber Fig. 2; zur Ausmessung ist auf der Platte eine feine Strichmarke angebracht, welche für den ersten Anstieg der Photometerkurve verantwortlich ist.)

Aus den Photometerkurven ergibt sich eindeutig, daß das Spektrum des Brennflecks von graublauer Farbe kontinuierlich verläuft; daneben sind Andeutungen der Linien, welche durch die Spuren von Gasen verursacht sind, erkennbar. Aus den kurzzeitig belichteten Aufnahmen ergibt sich die Lage des Intensitätsmaximums zu $\lambda = 450\ m\mu$. Bei den längere Zeit belichteten Spektren ergibt sich kein scharfes Intensitätsmaximum, da die Schwärzungskurve um das Maximum herum sehr flach verläuft; hierfür ist einerseits der Umstand verantwortlich zu machen, daß bei starken Schwärzungen der Ausschlag des Fadens des Mikrophotometers nicht proportional den Schwärzungen verläuft, andererseits das bekannte Schwärzungsgesetz der photographischen Platte. Anzeichen für eine Verschiebung des Intensitätsmaximums mit wachsender Belichtungsdauer ins Ultraviolett, welche von Anderson[9]) auf einen „photographischen Purkinje-Effekt" zurückgeführt wird, konnten nicht beobachtet werden. In den Figuren 4 und 5 verläuft die Photometerkurve zunächst ziemlich gleichförmig und nur wenig geneigt zur Abszisse, dann erfolgt ein Abfall nach kürzeren Wellenlängen, welcher einerseits durch den Intensitätsabfall im Spektrum, andererseits durch die abnehmende Empfindlichkeit der Platte im kurzwelligen Ultraviolett und die wachsende Absorption des optischen Systems zu erklären ist. Ein Ende des Spektrums im Ultravioletten konnte nicht festgestellt werden. Bei der Belichtungsdauer von 32 min ist es somit möglich, das Spektrum in erheblicher Stärke zwischen 500 und 250 $m\mu$ zu beobachten. Das Spektrum erstreckt sich jedoch mindestens von 520 bis 225 $m\mu$.

Der blaugraue Brennfleck des Lilienfeld-Rohres besitzt also ein Spektrum von ähnlicher Ausdehnung wie verschiedene andere Lichtquellen, deren Kontinuum sich weit ins Ultraviolett erstreckt (kontinuierliches Wasserstoffspektrum, Unterwasserfunken usw.) — vgl. beispielsweise die zusammenfassende Darstellung bei Finkelnburg[10]). Im Gegensatz zu diesen zeigt er jedoch bei hochevakuiertem Rohr ein reines Kontinuum, bei welchem keine Linien oder Banden auftreten. Vgl. auch die bei Lilienfeld[1]) und Lilienfeld und Rother[3]) wiedergegebenen Spektren, welche mit Glasoptik an abgeschmolzenen Rohren erhalten wurden.

Die Lage des Intensitätsmaximums des Brennflecklichtes würde auf einen Körper von sehr hoher Temperatur deuten, wenn man die blaugraue Strahlung als Temperaturstrahlung eines schwarzen Körpers auffassen wollte. Eine derartige Annahme dürfte jedoch nicht zulässig sein, da die blaue Strahlung visuell nur solange beobachtet wird, wie die Antikathode kalt oder doch nur mäßig erwärmt ist. Lilienfeld stellte daher die Theorie auf, daß der Antikathode ein „Elektronenschwarm" vorgelagert bzw. daß eine Doppelschicht im Brennfleck vorhanden ist, welche durch die aufprallenden Elektronen in lebhafte Temperaturbewegung versetzt sein soll; wesentlich soll hierbei das Aufprallen der Kathodenstrahlen hoher Geschwindigkeit sein, welche durch die Hochspannung zwischen Lochkathode des Rohres und Antikathode beschleunigt werden. — Im folgenden Kapitel wird gezeigt werden, daß diese Annahme nicht zutrifft.

b) Ergebnisse bei Betrieb des Lilienfeld-Rohres ohne Hochspannung zwischen Lochkathode und Antikathode.

Legt man nur zwischen Glühdraht G und Lochkathode K des Lilienfeld-Rohres (Fig. 1) eine Spannung von 5—10 kV an und schaltet zwischen K und Antikathode A die Hochspannung nicht ein, so tritt ebenfalls auf der Antikathode ein Brennfleck von blaugrauer Farbe auf; er zeigt jedoch eine geringere Flächenhelligkeit, ist größer und weniger scharf begrenzt als der bei normalem Betrieb des Rohres erhaltene. Bei längerer Benutzung des Rohres ohne Hochspannung gerät ebenfalls die Antikathode — allerdings erst nach bedeutend längerer Zeit als unter üblichen Bedingungen — ins Glühen, ein Zeichen dafür, daß auch bei dieser Art von Betrieb ein Bombardement derselben stattfindet.

Das Spektrum des blaugrauen Brennflecklichtes zeigt jetzt ein verändertes Aussehen gegenüber dem bei üblichem Betrieb erhaltenen Kontinuum, in welchem nur einige Linien — bei geringem Gasgehalt des Rohres — angedeutet sind. Man erkennt jetzt — vgl. die obige Fig. 2 — in der Hauptsache Linien, welche stark verbreitert und auf den Gasgehalt des Rohres zurückzuführen sind; daneben tritt jedoch noch ein kontinuierlicher Untergrund auf. In Fig. 6 ist die Mikrophotometerkurve des beim Betrieb ohne Hochspannung erhaltenen Spektrums in der gleichen Darstellung wie oben wiedergegeben, aus

9) W. Anderson, Die physikalische Natur der Sonnencorona IV, Zeitschr. f. Phys. **37**, 342—366, 1926.

10) W. Finkelnburg, Kontinuierliche Gasspektren. Physik. Zeitschr. **31**, 1—25, 1930.

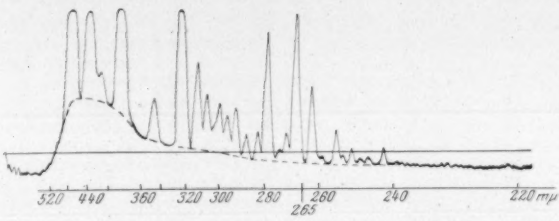


Fig. 6. Mikrophotometerkurve der Aufnahme ohne Hochspannung mit 10 min Belichtungsdauer.

welcher deutlich der Verlauf des Kontinuums zu ersehen ist (vgl. die gestrichelt eingezeichnete Kurve). Das kontinuierliche Spektrum erstreckt sich hiernach von 520 bis 320 mμ, die Lage des Intensitätsmaximums ist nicht genau festzustellen, da sich ihm einige stark verbreiterte Linien überlagern, doch dürfte es bei etwa 450 mμ liegen. Durch Verlängerung der Belichtungszeiten ist es auch hier möglich, die Stärke des Spektrums zu erhöhen und seine Begrenzung weiter ins Ultraviolett zu verschieben, ohne daß eine kurzwellige Grenze erreicht wird.

Es zeigt sich somit, daß bei normalem Betrieb des Lilienfeld-Rohres und bei Betrieb ohne Hochspannung zwischen Lochkathode und Antikathode das gleiche Kontinuum erhalten wird, welches sich in beiden Fällen nur in seiner Intensität bei gleicher Belichtungszeit unterscheidet; es genügt also — entgegen der Annahme von Lilienfeld — zur Erzeugung des Kontinuums auf der Antikathode das Anlegen einer Spannung zwischen Glüh- und Lochkathode.

Wie bereits erwähnt, stellte Lilienfeld die Theorie auf, daß das Auftreten des blaugrauen Brennfleclichtes und eines Teiles des kontinuierlichen Röntgenspektrums auf eine Temperaturbewegung der Elektronen vor der Antikathode zurückzuführen ist. Nach den heutigen physikalischen Anschauungen dürfte jedoch diese Vorstellung nicht mehr haltbar sein. — In Zusammenhang mit anderen Untersuchungen, über welche bisher nur eine vorläufige Mitteilung von F. Rother und W. M. Cohn[11]) erfolgt ist, sowie mit anderen Messungen, über welche noch eingehend berichtet werden wird, wird dargelegt werden, daß beim Lilienfeld-Rohr positive Ionen und Elektronen zusammenwirken und das blaugraue Brennflecklicht mit kontinuierlichem Spektrum auf der Antikathode hervorbringen.

11) F. Rother und Willi M. Cohn, Über das Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums im Blauen und Ultravioletten an Metalloberflächen. Naturw. **18**, 155—156, 1930.

IV. Zusammenfassung und Schlußbemerkung.

Es zeigt sich somit, daß die sichtbare blaugraue Brennfleckstrahlung der Lilienfeld-Röntgenröhre ein kontinuierliches Spektrum besitzt, welches ein Intensitätsmaximum bei $\lambda = 450$ mμ aufweist und welches sich von mindestens 520 bis 225 mμ, wahrscheinlich jedoch weiter ins Ultraviolett erstreckt. Es konnte nachgewiesen werden, daß das kontinuierliche Spektrum auch dann auftritt, wenn nur zwischen Glühdraht und Lochkathode Spannung angelegt und wenn die Hochspannung zwischen Lochkathode und Antikathode nicht eingeschaltet wird. Es ist wahrscheinlich, daß das Auftreten des Kontinuums bei Lilienfeld-Röhren auf dem Zusammenwirken von Elektronen und Ionen beruht.

Schließlich soll darauf hingewiesen werden, daß hier eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum vorliegt, welche bei geeigneter Anordnung für spektroskopische Untersuchungen usw. im Blauen und Ultravioletten verwendet werden kann; wesentlich ist es, daß im Gegensatz zu anderen Lichtquellen mit einem kontinuierlichem Spektrum, welches sich weit ins Ultraviolett erstreckt, keine Linien oder Banden auftreten.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität, Mai 1930.

(Eingegangen 5. Juni 1930.)

Studien über den Mechanismus des Lichtbogens.

Von R. Seeliger und H. Wulfhekel.

III. Über Bogenentladungen bei tiefen Drucken.

Veranlassung zu den im folgenden beschriebenen Versuchen gaben einerseits die von Ratner und Newman[1]) mitgeteilten Beobachtungen an sog. Hochvakuumbogen und andererseits eigene Beobachtungen am Kohlebogen[2]). Ratner und

1) S. Ratner, Nature **120**, 548, 1927; F. H. Newman, Phil. Mag. **1**, 940, 1926; **2**, 796, 1926; **6**, 811, 1928.

2) R. Seeliger und H. Schmick, Physik. Zeitschr. **28**, 605, 1927.

Newman haben Bogenentladungen an Kathoden aus den verschiedensten Metallen beschrieben, die nach der Zündung durch eine Hochspannungs-Hilfsentladung stabil und stationär bei Gasdrucken bis herab zu 0,001 mm *Hg* und weniger brannten; eine merkliche Verdampfung des Elektrodenmaterials fand dabei nach den Angaben Ratners nicht statt, aber die Brennspannung von der Größenordnung 20 Volt bei Stromstärken bis zu 30 Amp. und die Existenz einer fast punktförmigen kathodischen Ansatzstelle der Entladung wurden als Merkmale einer echten Bogenentladung gedeutet. Die eigenen Beobachtungen an Kohlebogen bezogen sich auf die Änderungen im Aussehen des Kathodenbrennflecks und zeigten, daß mit abnehmendem Druck die Größe des Brennflecks zunimmt (also die Stromdichte abnimmt), bis dann bei einem von der Stromstärke abhängenden kritischen Druck der Brennfleck sich plötzlich zusammenzieht auf eine fast punktförmige und unruhig auf der Kathodenoberfläche umherlaufende Ansatzstelle, die mit den von Ratner und Newman beschriebenen Erscheinungen scheinbar große Ähnlichkeit hat.

Als Entladungsgefäß diente ein Metallrohr von etwa 10 cm Durchmesser, in das von hinten der Halter für die Kathode und die durch einen Schliff drehbare Anode eingeführt waren und das vorne verschlossen war durch eine mit Hilfe eines

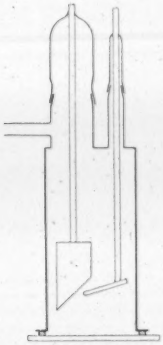


Fig. 1.

Gummirings auf einen Flansch aufgedichtete Spiegelglasplatte (Fig. 1). Das ganze Gefäß war zur Kühlung unter eine Wasserbrause gesetzt. Die Kathoden bestanden aus ungefähr 2 cm dicken zylindrischen Scheiben von etwa 1 cm Querschnitt aus den zu untersuchenden Substanzen, die vorne in glatter Fläche abgeschrägt waren. Auf dieser Fläche setzt sich die kathodische Ansatzstelle der Entladung fest und konnte im Projektionsbild bzw. im Fernrohr oder Mikroskop beobachtet werden. Als Füllgas diente Luft, Stickstoff oder Wasserstoff. Der Druck konnte mit einer Ölpumpe bzw. einer Diffusionspumpe in kurzer Zeit von Atmosphärendruck bis herab zu weniger als 10^{-4} mm erniedrigt und jeweils mit einem Schenkelmanometer bzw. einem Mc Leod gemessen werden. Als äußere EMK diente das Lichtnetz von 440 Volt mit entsprechenden Vorschaltwiderständen; beschränkt durch die verfügbaren Mittel erstreckten sich unsere Versuche bis jetzt allerdings nur bis zu Stromstärken von 10 Amp. hinauf, auf welchen Bereich sich also alle folgenden Angaben beziehen. Bemerkt sei noch, daß es für alle im folgenden beschriebenen Beobachtungen bei tiefen Drucken gleichgültig war, ob die Entladung bei höherem Druck gezündet und dann der Druck allmählich auf den jeweils gewünschten Wert erniedrigt wird oder ob zuerst dieser niedrige Druck eingestellt und dann die Entladung gezündet wird. (Die Zündung wird stets vorgenommen durch Entfernung der sich anfangs berührenden Elektroden voneinander; aus welchem Material die Anode besteht, ist ohne merklichen Einfluß, benutzt wurden zuletzt meist Kohlestäbchen von etwa 5 mm Dicke.) Daß man also die zu untersuchende Entladungsform unmittelbar zünden darf und es nicht nötig ist, daß sie sich erst aus anderen Formen infolge kontinuierlicher Druckverminderung entwickelt, ist aus folgenden Gründen wichtig. Es ist nämlich nicht immer zu vermeiden, daß die Elektroden in der Entladung kleine Mengen von Gas abgeben und es ist dann schwer, trotz dieser Gasabgabe den Druck auf einem gewünschten niedrigen Wert zu halten. Deshalb muß man mitunter so vorgehen, daß man — und dies gerade bei den am meisten interessierenden tiefsten Drucken — die Entladungserscheinungen sogleich nach der Zündung beobachtet. Ablesungen am Manometer vor der Zündung und nach dem Versuch liefern dabei natürlich eine erwünschte Kontrolle über eine evtl. Gasabgabe und über die zulässige Versuchsdauer.

Als Kathodensubstanzen wurden untersucht Reinkohle, Graphit, Magnetit, Mischungen aus Reinkohle mit 10 Proz., 30 Proz. und 70 Proz. Kupfer[1]), Reinkupfer, Aluminium, Eisen und Eisen mit einer oberflächlichen Schmelzschicht von Eisenoxyden. Die Ergebnisse der zahlreichen Beobachtungen lassen sich am besten übersehen, wenn man diese Substanzen einteilt in Gruppen je nach den auf der Kathode sich abspielenden Erscheinungen, und zwar sind es zwei typische

1) Die Kupfer-Kohlekathoden wurden für uns im Forschungslaboratorium in Siemensstadt hergestellt, wofür wir Hr. Gerdien auch hier unseren besten Dank aussprechen.

Eigenschaften der Entladung, die zur Kennzeichnung dieser Gruppen dienen. Die eine betrifft die Veränderungen des Brennflecks mit abnehmendem Druck, wie sie in der genannten früheren Untersuchung bereits an Kohlekathoden aufgefunden worden waren und in einer Zunahme der Brennfleckgröße mit nachfolgender plötzlicher Kontraktion bestehen. Die Entladung bleibt dabei stets eine Bogenentladung, gekennzeichnet durch eine weit unterhalb des normalen Kathodenfallwertes liegende Brennspannung. Die andere betrifft den Umschlag der Bogenentladung in eine Glimmentladung. Dies äußert sich darin, daß bei einem bestimmten (genügend kleinen) Druck an Stelle des Kathodenbrennflecks mehr oder minder plötzlich auf der Kathode die ihre ganze Oberfläche überziehende kathodische Glimmhaut erscheint und zugleich die Brennspannung auf einen Wert ansteigt, der mindestens 10 Mal größer ist als die Brennspannung der Bogenentladung. Es zeigen nämlich einerseits nicht alle der genannten Stoffe die Vergrößerung des Brennflecks mit nachfolgender Kontraktion, sondern bei einigen behält der Brennfleck stets, d. h. bei allen Drucken, das fast punktförmige Aussehen, das er bei Atmosphärendruck hatte, bzw. bei den übrigen Substanzen nach der Kontraktion wieder annimmt. Und andererseits tritt nicht bei allen Substanzen der Umschlag in die Glimmentladung ein, sondern es bleibt bis herab zu den tiefsten Drucken von weniger als 10^{-3} mm *Hg* die Bogenentladung bestehen; nur bei diesen Stoffen existiert also ein Hochvakuumbogen entsprechend den Angaben von Ratner und Newman. Es sind demgemäß (überhaupt nur) die folgenden Kombinationen möglich:

	Brennfleck-änderung	Umwandlung in Glimmentladung
A)	Nein	Ja
B)	Ja	Nein
C)	Nein	Nein
D)	Ja	Ja

Die genannten Kathodensubstanzen ordnen sich nun folgendermaßen in diese vier Gruppen ein:

A) Metalle einschließlich Eisenoxyd, (Graphit);

B) Reinkohle, Kohle + 10 Proz. *Cu*, Kohle + 30 Proz. *Cu*;

C) Kohle + 70 Proz. *Cu*, Magnetit, (Graphit);

D) Nicht beobachtet

Graphit nimmt in gewissem Sinn eine Mittelstellung zwischen den Gruppen A und C ein insofern, als zwar keine Brennfleckänderung eintritt, aber bei größeren Stromstärken (> ca. 5 Amp.), jedoch nur bei diesen und stets nur für kurze Zeit ein Bogen auch bei den tiefsten Drucken, erhalten werden kann, im Gegensatz zu Metallen, wo es überhaupt nicht gelang, einen Bogen zu erhalten (bis hinauf zu Stromstärken von 10 Amp.) und im Gegensatz zu Kohle oder Kohle + 10 Proz. bis + 70 Proz. *Cu*, wo der Bogen dauernd bestehen bleibt. Es schlägt der Bogen an Graphit stets (auch noch bei 10 Amp.), nach kurzer Zeit (maximal 15—20 sec) in die Glimmentladung um.

Die Kontraktion des Brennflecks nach vorhergehender Vergrößerung (Gruppe B) tritt ein bei Drucken von der Größenordnung 10 mm *Hg*, die wie früher schon gefunden, von der Stromstärke abhängen. Wesentliche Unterschiede zwischen den unter B genannten Substanzen konnten hinsichtlich des kritischen Druckes nicht beobachtet werden; vielleicht liegen die kritischen Drucke bei den Kohle-Kupfermischungen etwas tiefer als bei Reinkohle, wie dies im Sinn eines Übergangs Kohle-Metall liegen würde. Der Umschlag in die Glimmentladung (Gruppe A) liegt in Luft ebenfalls bei Drucken von der Größenordnung 10 mm, in Wasserstoff bei Drucken von der Größenordnung 10 cm; ob Oxydbildung in Luft oder das bessere Wärmeleitvermögen in Wasserstoff diese Unterschiede bedingen, möge dahingestellt bleiben.

Die Betrachtung der beiden Tabellen legt es nahe, anzunehmen, daß die Umwandlung in eine Glimmentladung bzw. die Fähigkeit einer Kathodensubstanz, Hochvakuumbogen zu ermöglichen, eine Angelegenheit des Wärmeleitvermögens der Kathodensubstanz ist; ist das Wärmeleitvermögen groß, so kann sich kein Bogen bilden und umgekehrt. Die Brennfleckveränderung andererseits scheint gebunden zu sein an eine (allerdings noch unbekannte) Eigenschaft der Oberfläche, wofür z. B. auch spricht, daß an Kohle in Wasserstoff, Luft und Stickstoff diese Brennfleckveränderung stattfindet, nicht aber in Edelgasen. Wenn diese Vermutungen zutreffen, so müßte es möglich sein, eine Substanz der Gruppe B in eine Substanz der Gruppe D zu verwandeln dadurch, daß man ihre Oberflächenbeschaffenheit zwar unverändert läßt, daß man aber die Wärmeableitung vergrößert; es müßte also möglich sein, künstlich eine Substanz der Gruppe D zu erzeugen. Dies hat sich nun in der Tat bestätigt. Wenn man eine hinreichend dünne Kohleplatte (Dicke 0,04 cm) als Kathode benutzt (Fig. 2a), so verhält sie sich wie Kohle, d. h. sie zeigt die Brennfleckveränderung, aber keinen Umschlag in die Glimmentladung. Wenn man jedoch dieselbe Kohleplatte auf eine massive Kupferunterlage dicht auflegt (Fig. 2b) und dadurch für starke Wärmeableitung sorgt, so erhält man die Brennfleckveränderung

und zugleich die Umwandlung in die Glimmentladung. Man hat es dann also zu tun mit einer Kohleoberfläche, aber zugleich mit einer gewissermaßen metallisch guten Wärmeableitung. Es scheint uns dieser Versuch recht überzeugend zu zeigen, daß die oben ausgesprochene Vermutung einen wesentlichen Punkt richtig erfaßt.

Für die Fähigkeit eines Kathodenmaterials zur Ausbildung eines Hochvakuumbogens wäre

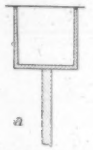


Fig. 2a.

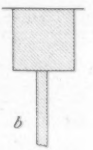


Fig. 2b.

also maßgebend das Wärmeleitvermögen, aber es ist klar, daß man mit dieser Faustregel nicht mehr als einen der wesentlichen Faktoren erfaßt. So ist längst bekannt, daß man auch an manchen Metallen (*Hg*, *Zn*, *Cd* und dgl.) ohne jede Schwierigkeit einen Hochvakuumbogen erhalten, oder genauer gesagt im Hochvakuum zünden kann. Alle diese Metalle sind nun ausgezeichnet durch hohe Dampfdrucke, so daß die Vermutung nahe liegt, daß neben dem Wärmeleitvermögen auch der Dampfdruck der Kathodensubstanz eine wesentliche Rolle spielt. Der folgende Versuch dürfte geeignet sein, dies anschaulich zu zeigen. Zink hat ein sogar etwas besseres Wärmeleitvermögen als Zinn, aber der Dampfdruck des Zinks ist, soweit überhaupt Messungen vorliegen, außerordentlich viel größer als der des Zinns. Wir haben nun in Übereinstimmung damit an einer Zinkkathode ohne Mühe einen Bogen im Hochvakuum zünden können, nicht aber an einer Zinnkathode. Wie die Konkurrenz der beiden Eigenschaften, des Wärmeleitvermögens und des Dampfdrucks, im einzelnen in jedem speziellen Fall sich auswirkt, ist qualitativ ohne weiteres zu übersehen, die langwierige quantitative Diskussion aber dürfte kaum von Interesse sein. Weitere wesentliche Faktoren sind natürlich auch die Stromstärke und in gewissem Umfang die Oberflächenbeschaffenheit der beiden Elektroden, weil von ihnen die Dampfmenge abhängt, die bei der Entfernung der Elektroden voneinander gebildet wird. Und nun scheinen uns auch die Ergebnisse ganz verständlich zu werden, die Sorensen und Mendenhall[1]) in einer technisch sehr bedeutungsvollen Untersuchung über Hochleistungsschalter erhalten haben. Bei größeren Schaltleistungen ist es bekanntlich an jedem Kathodenmetall möglich, auch im Hochvakuum einen Bogen zu bekommen, aber die beiden genannten Forscher haben nun zeigen können, daß dabei die aus den Elektroden entweichenden okkludierten Gase von wesentlicher Bedeutung sind; sie übernehmen sozusagen die Rolle des Kathodendampfes und ermöglichen zunächst die Existenz des Schaltbogens.

Unsere Beobachtungen an Metallen stehen noch in Widerspruch mit den Befunden von Ratner und Newman, die gerade an Metallkathoden Hochvakuumbogen beobachtet zu haben angeben; und zwar gilt dies sicher zum Teil auch für den in unseren Versuchen benutzten Stromstärkebereich von 2 bis 10 Amp. der sich in den größeren Stromstärkewerten noch überdeckt mit den von Ratner benutzten. Es war deshalb notwendig, die Versuche von Ratner und Newman zu wiederholen und dies geschah mit demselben Entladungsgefäß wie früher (Fig. 1), in dem nun nur nach der Vorschrift Ratners die Kathode mit einem als Anode dienenden Netzkäfig umgeben wurde und eine mit dem Gehäuse verbundene Hilfselektrode als Zündelektrode diente. Nach allen von uns angestellten vielfach variierten Versuchen sind wir zu dem Ergebnis gekommen, daß eine Reproduktion der Ergebnisse von Ratner nicht möglich war. Nur gelegentlich (unter noch unbekannten und nicht reproduzierbaren Bedingungen) fielen die Versuche positiv im Sinne Ratners aus, vielleicht dann, wenn die Kathode von einem unmittelbar vorhergehenden Versuch noch heiß war oder noch Gasreste im Entladungsgefäß übriggeblieben waren.

Der Notgemeinschaft und dem Elektrotechnischen Verein Berlin für die gewährten Unterstützungen zu danken ist uns eine angenehme Pflicht.

Anhang: Ein Versuch zur Theorie des Stoltbogens.

Im Zusammenhang mit einer theoretischen Untersuchung über die Erwärmung der Kathode eines rotierenden Bogens, die a. a. O. veröffentlicht werden soll, wollen wir noch ganz kurz über einen Versuch an einem Bogen berichten, der genau nach den von Stolt gegebenen Vorschriften zwischen einer feststehenden Stabanode und einer rotierenden Kupferscheibe als Kathode erzeugt wurde. Bekanntlich bietet ein solcher Bogen (Stoltbogen) für die thermische Theorie der Bogenentladung noch immer erhebliche und nicht überwundene Schwierigkeiten. Günthersschulze hat gelegentlich die Vermutung geäußert, daß sich auf der Kathode eine Oxydschicht bilden und dank ihres geringen Wärmeleitvermögens die Existenz des Stoltbogens er-

1) H. E. Mendenhall, Phys. Rev. **29**, 754, 1927. W. Sorensen u. H. E. Mendenhall, Amer. Journ. Elektr. Eng. **45**, 1203, 1926.

möglichen könnte. Es ist zwar wenig wahrscheinlich, daß so die Entstehung des Stoltbogens verständlich gemacht werden kann, aber es schien uns doch nützlich zu sein, dies genauer zu untersuchen. Wir haben deshalb den Bogen in einer reinen Wasserstoffatmosphäre erzeugt. Benutzt wurde dazu das Gefäß einer rotierenden Gaedepumpe, in die an Stelle der Porzellantrommel eine Kupferscheibe eingesetzt worden war, die als Kathode diente. Die Anode konnte mit Hilfe eines Schliffes zwecks Zündung mit der Kathode in Berührung gebracht und dann automatisch bis auf die gewünschte Entfernung zurückgezogen werden; ein seitliches Fenster erlaubte, die Entladung im vergrößerten Projektionsbild zu beobachten. Durch das Gefäß strömte dauernd reiner Wasserstoff in langsamem Strom. Wir konnten so für die von Stolt angegebenen Betriebsbedingungen (Bogenlänge, Stromstärke, Lineargeschwindigkeit der Kathode) ohne wesentliche Schwierigkeiten echte Bogenentladungen erzeugen und stationär unterhalten und dabei feststellen, daß zwar auf der Kathode — wie dies auch Stolt angab — eine schwache Brennspur entsteht, daß diese Brennspur aber lediglich sichtbar wird, weil das nach wie vor vollkommen blanke Metall durch die Entladung etwas aufgerauht wird. Im Mikroskop zeigt die Kathodenoberfläche in der Brennspur dasselbe gleichmäßig mattierte und sicher rein metallische Aussehen, wie es z. B. auch in der Glimmentladung durch die Kathodenzerstäubung entsteht. Damit dürfte gezeigt sein, daß Oxydschichten nicht notwendig verantwortlich gemacht werden können für die Existenz des Stoltbogens.

(Eingegangen 7. Juni 1930.)

Über die Ramanbanden des Wassers.

Von Walther Gerlach.

Mit Tafel XIV—XVIII.

In einer soeben erschienenen Notiz glaubt Herr E. H. L. Meyer[1]) zu beweisen, daß die von Dadieu und Kohlrausch[2]) und kurz nachher von mir[3]) behauptete Struktur der Ramanbanden des Wassers nicht reell sei, sondern „daß es sich hierbei um eine optische Täuschung handeln muß". Ehe ich meine Versuchsergebnisse veröffentlichte, hatte ich mich selbstverständlich davon überzeugt, daß die Unterteilung der Bande reell ist, und zwar sowohl subjektiv durch Abdecken der Umgebung, als auch objektiv mit dem Photometer. Zur Erlangung eines sicheren Ergebnisses muß man allerdings einen gut justierten Spektrographen genügender Dispersion haben und ein brauchbares Photometer in vernünftig überlegter Schaltung. So hat es z. B. keinen Sinn, eine Spektralaufnahme mit einem Spalt von 20 μ und die Photometrierung mit einem Spalt von 50 μ zu machen. Darüber hinaus vermute ich, daß das Zeisssche Photometer so geschaltet war, daß eine geringe Schwärzungsdifferenz, wie sie in den Doppelbanden des Wassers vorliegt, gar nicht sicher gemessen werden konnte. In der bisher gebräuchlichen Schaltung ist ein Photozellenphotometer wie das Zeisssche nämlich für die Photometrierung geringer Kontraste meist ungeeignet. Wir haben festgestellt, daß dieses nur mit besonderer, von Herrn Hörtensteiner im hiesigen Institute ausgearbeiteter Schaltung durch geeignete Einstellung der Empfindlichkeitskurve des Photometers gelingt.

I. Die Struktur der blauen H_2O-Ramanbande.

Zum Beweis der Realität der Doppelbande gebe ich im folgenden einige Originalaufnahmen sowie einige Photometerkurven der blauen Doppbande[1]).

Die Aufnahmebedingungen sind die folgenden: Dispersion bei 4700 35 bzw. 24 Å pro mm bei zwei Spektrographen; der Spalt zwischen 20 und 40 μ bei verschiedenen Aufnahmen, der Photometerspalt am Ort der Platte 1,5 mm lang und 10 oder 20 μ (bei verschiedenen Photometrierungen) breit. Der kleine Spektrograph konnte nur in beschränktem Bereich scharf justiert werden; es lag 4700 im Minimum der Ablenkung.

Die Figuren 1—4 stellen dar:

1 a Wasser mit großer Dispersion (Aufn. 106);
1 b Wasser + $NaNO_3$ mit kleiner Dispersion (Aufn. 47);
1 c Wasser + $NaNO_3$ mit großer Dispersion (Aufn. 103).

Sämtliche Aufnahmen zeigen die Wasserbande zwischen 4358 und 4916 doppelt.

2 a H_2O (Aufnahme 2) Phot. 6:1 mit ungeeigneter Schaltung.
2 b H_2O + 10 mol $LiCl$ (Aufn. 3); Phot. 6:1 mit ungeeigneter Schaltung;
2 c entspr. 2a; Phot. 1:1 mit ungeeigneter Schaltung;

1) E. H. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **31**, 510, 1930.
2) Dadieu u. Kohlrausch, Naturwissenschaften **17**, 625, 1929.
3) W. Gerlach, Naturwissenschaften **18**, 68, 1930; Naturwissenschaften **18**, 182, 1930.

1) Leider vermißt man in der Arbeit von Meyer sowohl Angaben über die Dispersion des Spektrographen als auch Angaben über den Abszissenmaßstab seiner Photometerkurven.

2 d entspr. 2 b; Phot. 1:1[1]) mit ungeeigneter Schaltung.

Man sieht auf 2 a und 2 c ein breites, auf 2 b und 2 d ein scharfes Maximum; das letztere hat die Wellenlänge des langwelligen Randes des breiten H_2O-Maximums auf 2 a.

3 H_2O (Aufnahme 5) jedoch mit geeigneter Schaltung des Photometers. Phot. 1:1. Die Ramanbande R_1 bei 4650—4690 ist doppelt. Die Ramanbande R_2 ist nicht aufgelöst (s. Text Abschnitt III b):

4 a H_2O + 12 mol $LiNO_3$; Phot. 1:1, (Aufn. 42, I);

4 b H_2O + 12 mol $LiNO_3$; Phot. 6:1, (Aufn. 107);

4 c H_2O + 8 mol $NaNO_3$; Phot. 6:1, (Aufn. 68);

4 d H_2O + 8 mol $NaNO_3$; Phot. 3:1, (Aufn. 68);

auf allen Platten ist die Ramanbande 4650—4690 des Wassers doppelt.

Es kann wohl gar keinem Zweifel unterliegen, daß die behauptete Struktur reell ist: Die blaue, von Hg 4047 herrührende Ramanbande des Wassers ist eine Doppelbande. Die okulare Messung liefert für den Abstand der Maxima der Doppelbande ~ 35 Å (± 5). Wenn Herr Meyer als besonderen Beweis für seine Ansicht anführt, daß bei einem Abstand der Maxima der blauen Bande von etwa 30 Å, bei den ultravioletten Banden (wegen Zunahme der Dispersion) eine Trennung hätte „unbedingt" erreicht werden müssen, so muß ich ihn darauf aufmerksam machen, daß der Ramaneffekt nicht ein $\Delta\lambda$-, sondern ein $\Delta\nu$-Effekt ist.

II. Die Abhängigkeit der Struktur der blauen H_2O-Ramanbande von Salzen im Wasser.

Mittlerweile hat Rao[2]) ja auch die Struktur der Bande erhalten und beschrieben. Ich kann auf meinen Aufnahmen von reinem Wasser die dritte Teilbande, die Rao in wäßriger Salpetersäure angibt, nicht mit Sicherheit erkennen; auf Aufnahmen von konzentrierten Nitratlösungen ist an der von Rao angegebenen Stelle deutlich eine Bande erkennbar, gar nicht aber auf Aufnahmen von Chloridlösungen. Die Zuordnung dieses dritten (auf der langwelligen Seite der Doppelbande liegenden) Intensitätsmaximums ist aber nicht sicher (vgl. Abschnitt III a). Die Realität der Doppelbande folgt besonders auch aus der Änderung der Intensität und der Lage ihrer Maxima in verschiedenen Salzlösungen. Als Herr Meyer seine Arbeit abschloß, war eine diesbezügliche Mitteilung von mir[1]) schon erschienen, so daß er allein daraus schon hätte schließen können, daß seine Versuche ungeeignet waren. Ich habe meine Messungen über diesen Effekt noch nicht abgeschlossen, muß aber trotzdem zum Beweis meiner Behauptung jetzt einige Daten geben. Fig. 5 zeigt eine Aufnahme mit einer konzentrierten $LiCl$-Lösung, welche nur noch die langwellige Komponente der Doppelbande zeigt[2]). Die Intensität des kurzwelligen Teils

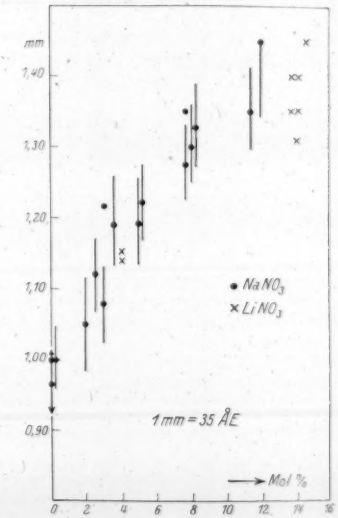


Fig. 6.

nimmt mit zunehmender Konzentration kontinuierlich ab, und verschwindet bei etwa 5 Mol

1) Auf Figur 2 d steht versehentlich 6:1.

2) J. R. Rao, Nat. S. 762, 1929; S. 600, 1930; Proc. Roy. Soc. A. **127**, 279, 1930.

1) W. Gerlach, Naturwissenschaften **19**, 182, 1930.

2) In einer Notiz von Pringsheim und Schlivitsch, Zeitschr. f. Phys. **60**, 581, 1930 ist eine Angabe meiner ersten Mitteilung mißverstanden worden. Der Vergleich mit der vorläufigen Mitteilung von Meyer und Port (Physik. Zeitschr. **30**, 170, 1929) bezog sich nur auf die Struktur der Einzelbanden, nicht auf das Intensitätsverhältnis der blauen zur violetten. Letztere Bande war in meinen $LiCl$-Aufnahmen auffällig schwach, in der Tat, wie Pringsheim und Schlivitsch vermuteten, durch Absorption, wie ich auch später festgestellt habe. Ich muß auch noch ein Zitat in dieser Arbeit berichtigen: Pr. und Sch. zitieren zwei Arbeiten von Rao: aber nur die eine bezieht sich auf den Ramaneffekt (J. R. Rao), die andere, von A. S. Rao, behandelt das Spektrum des Bleis! Über die Struktur der einzelnen Banden machen die Verfasser keine Angaben, hierzu würde auch die Güte der reproduzierten Aufnahmen nicht ausreichen.

Fig. 1a.

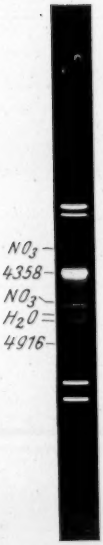


Fig. 1b.

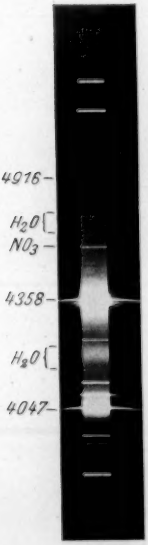


Fig. 1c.

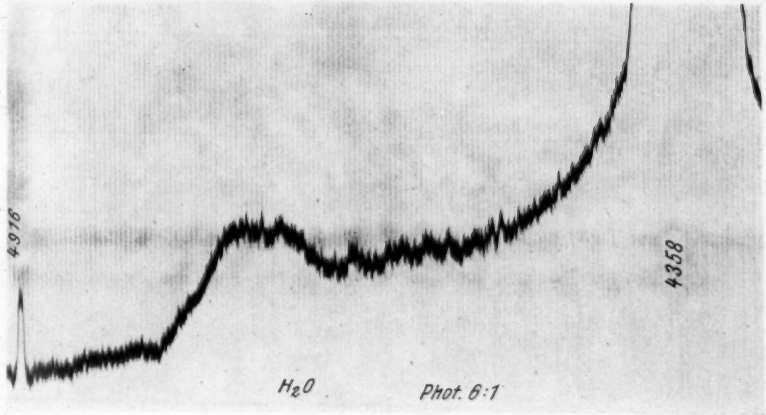


Fig. 2a.

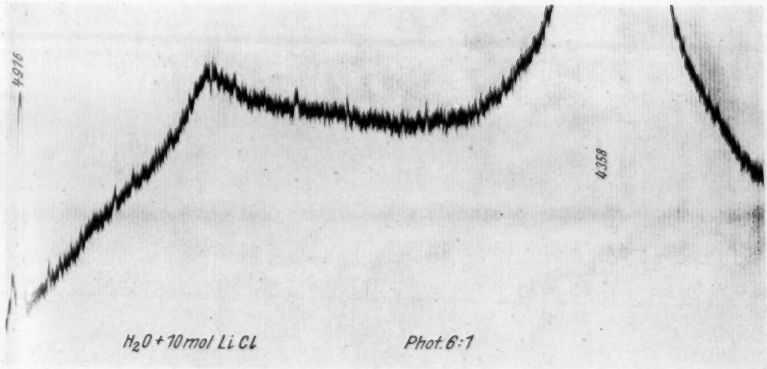


Fig. 2b.

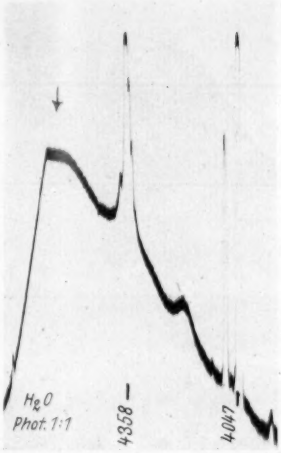


Fig. 2c.

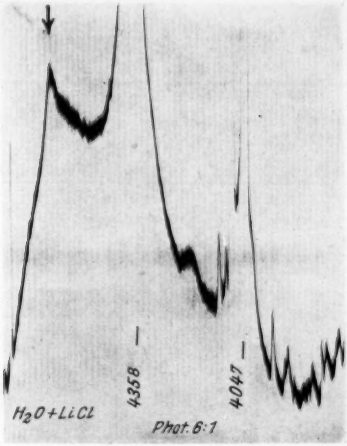


Fig. 2d.

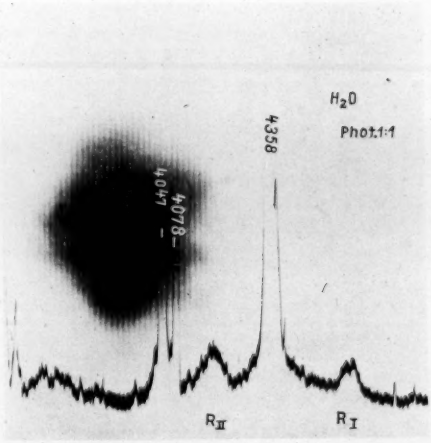


Fig. 3.

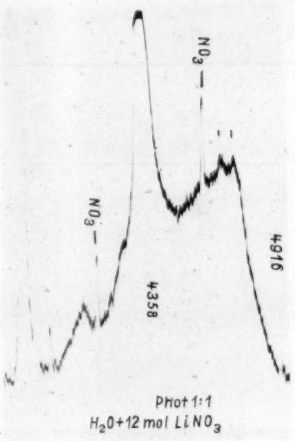


Fig. 4a.

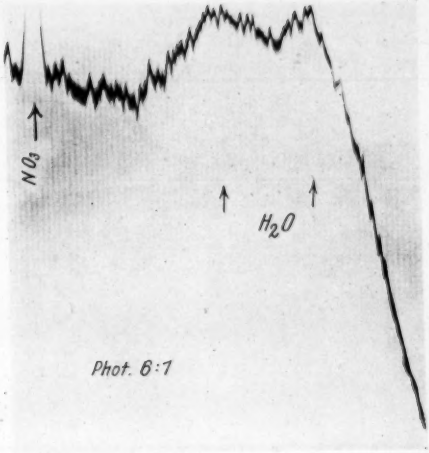


Fig. 4b.

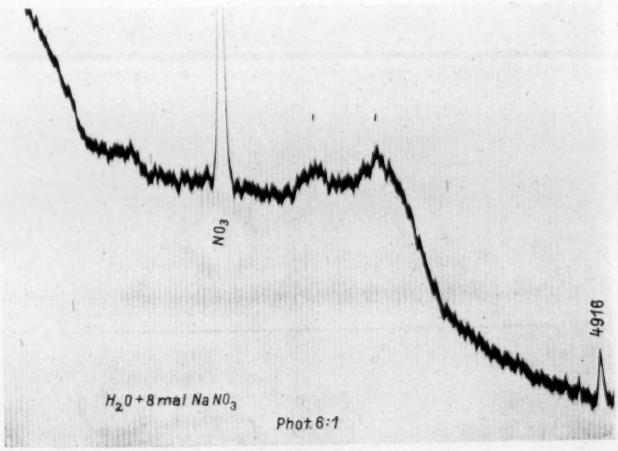


Fig. 4c.

pro Liter. $NaCl$, KCl, $CaCl_2$ zeigen qualitativ gleichen Einfluß wie $LiCl$, dagegen fand ich in $CdCl_2$ und $ZnCl_2$-Lösungen stets beide Banden.

Fig. 6 gibt die Messung der Breite und des Abstandes der Doppelbande in $NaNO_3$-Lösungen und $LiNO_3$-Lösungen als Funktion der molaren Konzentration. Die Punkte bezeichnen den geschätzten Schwerpunkt, die vertikalen Striche die geschätzte Breite der größten Intensität. Die Messungen sind teils mit Komparator, teils mit einem biokularen Mikroskop gegen eine fein geteilte Glasskala (1 Pars = 0,037 mm) ausgeführt.

Der Abstand wächst also von etwa 35 A bei Wasser zu etwa 50 A bei konzentrierten Nitratlösungen ($\Delta\nu \sim 160$ zu 230). Diese Wellenlängen haben einen möglichen Fehler von mindestens 5 Å. Dazu haben diese Messungen nur einen beschränkten quantitativen Wert (s. folg. Abschnitt).

III. Prinzipielle Unsicherheiten bei der Untersuchung der Struktur der H_2O-Banden.

a) Die blaue Bande bei 4700—4650.

Man muß bei Aussagen über die Struktur der Wasserbande sehr vorsichtig sein, wenn der Versuch mit Hg-Licht gemacht wird, weil sich im gleichen $\Delta\nu$-Bereich die Ramanbanden von 4047 und 4078 überlagern, wenn auch die Intensität von 4078 kleiner ist als die von 4047. Letztere haben etwa die gleiche Frequenzdifferenz wie die Doppelbande des Wassers, nämlich rund 189 cm^{-1} gegen ~ 150. Daß die Doppelbande an sich nicht von diesen beiden Linien herrührt, kann man aus den Intensitäten schließen, noch direkter aber aus meinen Versuchen mit Chloridlösungen, nach welchen der kurzwellige Teil der Bande mit zunehmender Konzentration schwächer wird,

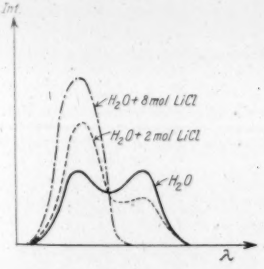


Fig. 7.

schließlich auch bei starker Belichtung ganz verschwunden ist, während der langwellige Teil merklich an Intensität zunimmt (Fig. 7, keine Messungen, nur den beobachteten Verlauf charakterisierend).

Die Übereinanderlagerung der Doppelbanden von 4047 und 4078 sieht folgendermaßen aus (in runden Zahlen):

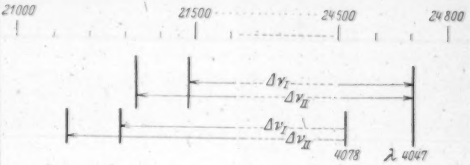


Fig. 8.

In Fig. 8 sind die beiden anregenden Linien und die beiden Doppelbanden in Frequenzmaß gezeichnet.

Wenn also 4078 zum Ramaneffekt einen Beitrag liefert, so muß die langwellige, zu 4047 gehörende Teilbande nach langen Wellen verschoben erscheinen und eine scheinbare dritte Bande bei ~ 4740 auftreten. In der Tat gibt Rao[1]) eine dritte Bande von 4720—4746 (ν 21 180—21 066) an. (Vgl. auch Fig. 1a, auf welcher ein drittes Maximum zu sehen ist.) Verschiebt sich nun — was sicher gestellt ist — das Maximum ~ 4650 in konzentrierten Nitratlösungen nach kurzen Wellen, so kommt eine weitere Unsicherheit durch Verschiebung der entsprechenden zu 4078 gehörigen Bande ($\lambda \sim 4690$) nach kurzen Wellen dazu. Ferner wird die Intensität von ~ 4690 durch die Koinzidenz gefälscht.

Die mit großer Dispersion gemachten Aufnahmen von sehr konzentrierten Nitratlösungen lassen die Teilbande 4700 ($\nu \sim 21\,280$) nochmals doppelt erkennen (vgl. meine vorl. Mitteilung). Ich vermag noch nicht zu sehen, ob hier eine Aufteilung der Wasserbande oder nur eine Verschiebung der Übereinanderlagerung der Banden von 4047 und 4078 vorliegt. Daher werden diese Versuche mit streng monochromatischer Anregung fortgesetzt.

---

1) I. R. Rao, Proc. Roy. Soc. A. **127**, 279, 1930. Messungen nur bei 65 proz. Salpetersäure angegeben. Seine Messungen der Wellenlängen der Wasserbandestruktur sind daher eher mit meinen Messungen mit konzentrierten Nitratlösungen zu vergleichen, als mit den Messungen mit reinem Wasser. In der Tat findet Rao ein $\Delta\nu$ für die Doppelbande von 225 cm^{-1}; vgl. Text zu Fig. Nr. 6. Wegen der von mir gefundenen und auch von Rao in einer früheren Notiz bemerkten Abhängigkeit der Struktur der Wasserbande von der Konzentration, scheint mir der Schluß von Rao in seiner Arbeit in Proc. Roy. Soc. l. c. nicht zwingend, wenn auch wahrscheinlich, daß eine in konzentrierter HNO_3 gefundene Bande bei 4675 (also zwischen den beiden Hauptmaxima der Wasserbande) dem HNO_3 zugehört.

b) Die violette Bande bei 4180—4130.

Ganz ungeeignet zur Aufklärung der Struktur der Wasserbande ist die violette Bande bei 4130—4180 Å E, wie man sicher qualitativ zeigen kann. Zwar hat die Bande eine Struktur, aber sie ist nur z. T. begründet in der Struktur der Wasserbande, z. T. wird sie durch die Struktur der anregenden Linien-Gruppe 3662.9 und 3663.3, 3654.8, 3650.2 bedingt. Nimmt man die Wasserbande als doppelt an mit einem $\Delta\nu = \sim 150\ \mathrm{cm}^{-1}$, so erhält man Überlagerungen, wie sie in Fig. 9 mit durchgehenden Strichen gezeichnet

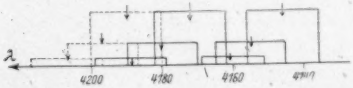


Fig. 9.

sind. Hierbei sind die Breiten nach der blauen Bande geschätzt, die zu den oben angegebenen Linien gehörigen Doppelbanden des Wassers sind durch die verschiedene Höhe der Banden gekennzeichnet. Ist die Bande aber — wie Rao glaubt — dreifach, so kommt noch dazu die Überlagerung der punktiert gezeichneten Linien. Die endgültig sich ergebende Form ist noch von der verschieden großen Wahrscheinlichkeit der Ramanbanden abhängig, welche in Salzlösungen oder wäßrigen Säuren wieder von Anion und Konzentration abhängen.

Ich kann aus meinen Platten mit Sicherheit sagen, daß diese Bande in den konzentrierten Chloridlösungen von *Li Na K Ca* sehr scharf ist ($\lambda \sim 4180$ Å), und in konzentrierten Nitratlösungen sehr breit (bis über *Hg* 4140 reichend) und von einer ganz anderen Struktur als bei reinem Wasser. Letzteres ist also qualitativ — und mehr auszusagen sehe ich vorerst keine Möglichkeit — in Übereinstimmung mit der Intensitätsverschiebung in der blauen Bande.

IV. Die Variation des Ramanspektrums des Wassers mit der Temperatur.

Zu dieser, von E. H. L. Meyer und J. Port[1]) behandelten Frage sei ebenfalls eine Bemerkung gestattet. Die Verfasser finden unter anderem, daß die Ramanbande bei 3306 (zu λ *Hg* 2968) mit steigender Temperatur relativ zu den Banden 3375 (zu *Hg* 3022) und 2918 (zu *Hg* 2654) zunimmt, obwohl alle drei das gleiche $\Delta\nu$ haben. Herr cand. phys. Ahrens macht in meinem Institut z. Z. Untersuchungen über das Absorptionsspektrum des Wassers im Ultraviolett als Funktion der Temperatur und findet dabei mit zunehmender Temperatur starke, von der Reinheit des Wassers abhängige, Absorptionen. Ehe man die Beobachtung von Meyer und Port näher diskutiert, muß also festgestellt werden, ob sie nicht sekundär durch solche Absorptionserscheinungen hervorgerufen ist.

1) E. H. L. Meyer und J. Port, Physik. Zeitschr. **31**, 509, 1930.

V. Zusammenfassung.

1. Die Ramanbanden des Wassers sind nicht einfach, sondern mindestens doppelt.
2. Salze verändern die Struktur der H_2O-Bande sehr typisch, eindeutig ist aber nur die Veränderung durch Chloride und die Verschiebung des kurzwelligen Teils bei Nitraten.
3. Ohne streng monochromatische Anregung ist die genaue Struktur der H_2O-Bande nicht sicher aufzuklären.
4. Ramanversuche bei höheren Temperaturen verlangen eine Parallelluntersuchung der Absorption des Wassers bei den entsprechenden Temperaturen.

Anhang. Auf eine Deutung der Ergebnisse der Versuche mit Lösungen bin ich nicht eingegangen, da ich, wie ich schon früher schrieb, erst die Durchführung der im Hinblick auf die Ramanergebnisse von Herrn M. Neunhoeffer unternommenen neuen Messung über das ultrarote Absorptionsspektrum der Lösungen und Untersuchungen über andere Eigenschaften wäßriger Lösungen abwarten will. Natürlich liegt es nahe, im Anschluß an Tammanns[1]) Überlegungen eine Entpolymerisierung des Wassers anzunehmen. Die hochinteressanten Versuche von Herrn Onken[2]) in Hamburg (auf Veranlassung von Herrn P. P. Koch ausgeführt) zeigen Veränderungen im Röntgeninterferenzbild des Wassers, welche mit der Änderung des Ramanspektrums zweifellos zusammen hängen. Es ist zu hoffen, daß die Kombination aller dieser verschiedenen Ergebnisse etwas mehr Klarheit über das Wasserproblem bringen werde.

Ich habe wiederholt für die Unterstützung durch den Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft zu danken.

1) G. Tammann, Nachr. d. Gött. Ges. d. W. Math.-phys. Klasse 1926/27.
2) H. Onken, Diss. Hamburg 1928.

München, 25. Mai 1930, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 28. Mai 1930.)

Über die Ramanbanden des Wassers.

Von E. H. L. Meyer.

Mit Tafel XIX.

Über die Struktur der Ramanbanden von Wasser liegen heute eine größere Anzahl von Untersuchungen vor. Ergänzungen der gewonnenen Resultate ergeben sich aus den Ramanaufnahmen an Eis, an Kristallen mit Kristallwasser und an wässerigen Elektrolytlösungen. Zu der folgenden Zusammenstellung werde ich veranlaßt durch die vorstehende Veröffentlichung von Herrn W. Gerlach.

Die Ramanbanden des Wassers wurden zunächst nur als breite, diffuse Bänder[1]) festgestellt. Heute wird übereinstimmend von allen Beobachtern gesagt, daß bei okularer Betrachtung eine Auflösung dieser Bänder in mehrere verwaschene Teilbänder zu erkennen ist. Dadieu und Kohlrausch[2]), Gerlach[3]) [7]), Kinsey[4]), Pringsheim und Schlivitch[5]) und E. H. L. Meyer[6]) finden Doppelbanden. Speziell im sichtbaren Gebiet ist die Erscheinung bei der Ramanbande 4696 Å am deutlichsten. Gerlach[7]) hat darauf hingewiesen, daß dies einen Grund darin haben kann, daß die zugehörige primäre Linie 4047 Å einfach ist im Gegensatz zu den Liniengruppen 3663/50 Å und 4358/40 Å, die als Primärlinien den beiden Ramanbanden 4171 Å bzw. 5133 Å zuzuordnen sind. Der Abstand der beiden Teilbanden der Ramanbande 4696 Å wurde mit Hilfe des Mikroskops zuerst von Dadieu und Kohlrausch[2]) zu etwa 30 Å bestimmt. Gerlach[7]) gibt als den wahrscheinlichsten Wert 35 Å an ($\Delta\nu \sim 150^{-1}$ cm). Die langwelligere der beiden Komponenten ist leicht als die intensivere erkennbar. Alle Beobachtungen sind etwa bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Die indischen Forscher[8]) [9]) [10]) erkennen in den Ramanbanden des Wassers insgesamt 3 Komponenten. Neben den beiden eben beschriebenen tritt nach diesen Forschern auf der langwelligen Seite eine dritte schwächere Teilbande auf. Gerlach[7]) glaubt sie bei konzentrierten Nitratsalzlösungen ebenfalls erkennen zu können. Über eine mögliche Deutung siehe die vorstehende Arbeit. Bei Erhöhung der Temperatur verschwindet diese dritte Komponente. Es bleibt dann nur das bekannte Dublett.

Durch Zusatz von starken Elektrolyten zum Wasser (Säuren, Basen und Salzen) werden die bei reinem Wasser nur sehr verschwommen beobachtbaren Komponenten innerhalb der Ramanbanden schärfer. Gerlach[3]) hat gefunden, daß sich der Abstand der beiden Teilbanden in der Bande 4696 Å in Abhängigkeit von der Konzentration von 35 Å auf etwa 60 Å erweitert. Rao[10]) hat speziell Salpetersäure verschiedener Konzentration untersucht und neben Linien, die dem NO_3-Ion und dem HNO_3-Molekül zukommen, jeweils die Ramanbanden des Wassers festgestellt. Sie sind in ihrer Struktur abhängig von der Konzentration. Es gelten für die relativen Intensitätsverhältnisse der Linien innerhalb der Ramanbanden die gleichen Regeln, wie sie von Rao[10]) auch für die Temperaturabhängigkeit der Ramanbanden des reinen Wassers festgestellt sind: Die strittige langwelligste Linie verschwindet ganz bei Steigerung der Temperatur bzw. Konzentration. In der nun übrig bleibenden Doppelbande nimmt die bisher schwächste, kurzwelligste Linie an Intensität zu.

Photometrisch sind die Ramanbanden des Wassers von Ganesan und Venkateswaran[8]), von E. H. L. Meyer[6]) und von Gerlach[7]) untersucht. Die beiden ersten Beobachter geben zwei Photometerkurven, die Ramanaufnahmen des Wassers bei 30° und 80° C auswerten. Sie hatten bei okularer Betrachtung drei diffuse Teilbanden gesehen. Auf ihren Photometerkurven findet sich statt dessen nur ein breiter flach gewölbter Energieberg mit einem wenig ausgeprägten Maximum und ohne deutliche Ausbauchungen, wie man sie zum mindesten bei der Existenz von einzelnen Komponenten erwarten sollte.

E. H. L. Meyer[6]), der auf seinen Ramanplatten Doppelbanden sieht, erhält Photometerkurven, wie sie in dieser Zeitschrift Taf. VIII und IX reproduziert sind: 1 Maximum und eine Ausbauchung auf der kurzwelligen violetten Seite. Für die Ramanaufnahmen waren zwei verschiedene Spektrographen verwandt: Ein selbst gebautes Instrument mit Glasoptik 1:2,7 mit 50 Å/mm Dispersion im Gebiete von 4700 Å und ein Hilger Quarzspektrograph 1:10 mit 25 Å/mm Dispersion bei 3500 Å. Obwohl der Ramaneffekt ein $\Delta\nu$-Effekt ist, war unter den vorliegenden

1) Raman, Ind. Journ. of Phys. **2**, 387, 1928. — Raman-Krishnan, ebenda **2**, 407, 1928. — Carelli, Pringsheim u. Rosen, Zeitschr. f. Phys. **50**, 512, 1928. — E. H. L. Meyer u. I. Port, Physik. Zeitschr. **30**, 170, 1929. Ferner auch Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XXI, 607 der Artikel von Pringsheim. — Molecular Spectra and Molecular Structure, a general discussion, held by the Faraday Society September 1929.

2) Dadieu u. Kohlrausch, Naturwissenschaften **17**, 625, 1929.

3) W. Gerlach, Naturwissenschaften **18**, 68 u. 182, 1930.

4) Kinsey, Bull. Americ. Phys. Soc. **4**, Nr. 36, 1929.

5) Pringsheim u. Schlivitch, Zeitschr. f. Phys. **60**, 581, 1930.

6) E. H. L. Meyer, Physik. Zeitschr. **31**, 510, 1930.

7) W. Gerlach, Physik. Zeitschr. **31**, 695, 1930.

8) Krishnan, Ind. Journ. of Phys. **4**, 131, 1929.

9) Ganesan u. Venkateswaran, Ind. Journ. of Phys. **4**, 236, 1930.

10) Rao, Nature 1929, 762; ebenda 1930, 600.

Umständen ein Photometrieren bei 3500 Å günstiger als bei 4696 Å. Das Übersetzungsverhältnis am Photometer ist bei den veröffentlichten Kurven 10:1. Es wurde auch mit Übersetzungen 5:1, 20:1 und 50:1 photometriert, ohne je ein anderes Ergebnis zu erhalten als das geschilderte. Der Spalt am Photometer wurde absichtlich nicht enger gemacht als 0,05 mm, um alle Schwankungen der Durchlässigkeit der Platten zu vermeiden, die von der unregelmäßigen Kornverteilung herrühren.

Das Wesentliche an unseren Kurven ist, wie sie sich bei einer Temperatursteigerung ändern. Daraus ist gefolgert worden, daß 2 Maxima sich überdecken, die 2 verschiedenen Modifikationen des Wassers zugehören. Auf eine entsprechende Erscheinung im Ultrarot nach Collins ist verwiesen.

Gerlach[7]) hat für seine Photometrierungen Aufnahmen verwandt, die mit Glasspektrographen größerer Dispersion (24 Å/mm bzw. 40 Å/mm im Gebiet von 4700 Å) gemacht wurden. Er berichtet, daß er unter Verwendung einer besonderen, nicht näher beschriebenen Spezialschaltung für sein Photometer die 2 Komponenten bei der Ramanbande 4696 Å des Wassers auch photometrisch als 2 getrennte Maxima nachweisen kann, wenn er eine Platte benutzt, die mit seinem Spektrographen größter Dispersion gemacht wurde. Ohne diese Spezialschaltung seines Photometers konnte er 2 Maxima in seinen Ramanbanden nicht finden. Er erhält dann nur Kurven von der Art, wie sie auch Meyer[6]) erhielt.

Wir geben nun noch einige Photometerkurven, die speziell die Ramanbande 4696 Å zeigen, wenn man dem Wasser HNO_3 zusetzt. Diese Ramanaufnahmen wurden mit einem selbstgebauten Spektrographen 1:1,5 von Herrn Woodward im hiesigen Physikalischen Institut für eine andere Problemstellung aufgenommen und dem Verfasser zur Auswertung des Ramaneffektes bei Wasser freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Dispersion dieses Glasspektrographen beträgt allerdings nur 180 Å/mm in dem fraglichen Gebiet von 4700 Å. Der Spalt des Spektrographen war 0,02 mm breit. Die verwandten Platten waren die Spezialplatten von Perutz, die Meyer in der kürzlich erschienenen Arbeit erwähnt. Auch das Photometer war geschaltet wie damals und in der Empfindlichkeit nicht geändert. Sein Spalt war 0,04 mm breit. Die Einzelheiten der Konzentration sind aus den Unterschriften der Kurven zu ersehen. Man sieht, daß eine 1,5-molare Lösung von Salpetersäure noch Ramanbänder für Wasser gibt, die nach den Photometerkurven zu schließen, denen bei reinem Wasser offenbar sehr ähnlich sind. Bei allen höheren Konzentrationen haben wir dann deutlich zwei Maxima, deren Intensitätsverlauf auch dem okularen Befund entspricht.

Leipzig, Physikalisches Institut, Juni 1930.

(Eingegangen 11. Juni 1930.)

Über die Dispersion einiger organischer Flüssigkeiten im Ultravioletten.

Von Paul Guillery.

Genaue Untersuchungen der Dispersion organischer Substanzen im ultravioletten Teil des Spektrums liegen bisher in verhältnismäßig geringer Anzahl vor. Für die in dieser Arbeit behandelten Flüssigkeiten (Glyzerin, Äthylalkohol und Azeton) sind Daten vorhanden durch ältere Messungen von Martens (1) und Seegert (2). Die Untersuchungen beider erstrecken sich über ein weites Spektralgebiet, indessen ist eine Steigerung der Genauigkeit sehr erwünscht. Denn theoretische Folgerungen sind aus ihnen nur in verhältnismäßig engen Grenzen zu ziehen. In neuester Zeit gibt Voellmy (3) die ultravioletten Brechungsexponenten einer großen Anzahl von Substanzen an, darunter auch der drei oben genannten. Die erreichte Meßgenauigkeit ist aber hier offenbar noch wesentlich geringer. Es wird hierüber weiter unten zu sprechen sein. Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der die Dispersion bestimmenden Faktoren sind jedoch bisher fast nur für das sichtbare Spektrum angestellt worden. Einer Bereicherung des hierher gehörenden Materials soll die vorliegende Arbeit dienen. Sie fügt sich außerdem in den Rahmen anderer Messungen ein, die im hiesigen Institut zur Prüfung der Debyeschen Dipoltheorie vorgenommen wurden. Für die Untersuchung von Dipolsubstanzen ist die genaue Kenntnis der Dispersionskurve im Ultravioletten erwünscht, da die Extrapolation dieser Kurven auf $\lambda = \infty$ unter gewissen Vorbehalten abschätzen läßt, in welchem Maße das Vorhandensein der Dipole die Dielektrizitätskonstante beeinflußt.

Außerdem enthält das Folgende die Beschreibung einer Methode, die eine bequeme Ausführung der Messungen gestattet und auf große Genauigkeit Anspruch machen darf.

Meßmethode.

Der Gang der Messung beruht auf dem Gedanken, die für sichtbare Strahlen häufig be-

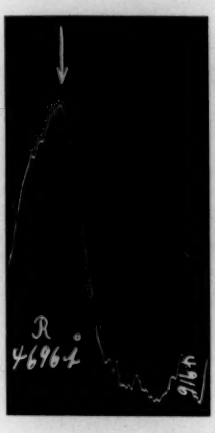


Fig. 1. → 20 : 1 HNO_3
1,5 Mol/Liter.

Fig. 2. → 20 : 1 HNO_3
5,2 Mol/Liter.

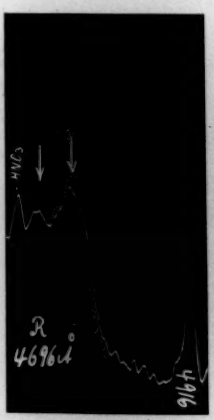


Fig. 3. → 20 : 1 HNO_3
9,6 Mol/Liter.

Fig. 4. → 20 : 1 HNO_3
14 Mol/Liter.

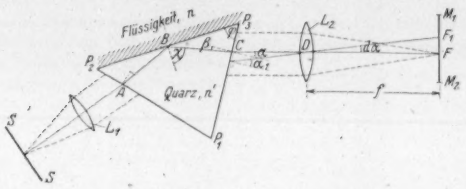


Fig. 1.

nutzte Methode der totalen Reflexion auch für Untersuchungen im Ultravioletten brauchbar zu machen. Zu diesem Zweck wurde die in Frage stehende Flüssigkeit auf die Fläche eines gut geschliffenen Quarzprismas gebracht (Fig. 1).

Das Licht einer *Hg*-Lampe fällt durch den Spalt *SS* auf die Quarzlinse L_1, wird hier parallel gemacht und trifft auf die Prismenfläche $P_1 P_2$. Es wird auf seinem weiteren Wege an der Flüssigkeitsschicht $P_2 P_3$ je nach seiner Richtung teils partiell, teils total reflektiert und verläßt das Prisma durch die Fläche $P_1 P_3$. L_2 ist ein Quarzflußspatachromat, in dessen Brennebene der Spalt $M_1 M_2$ eines Quarzspektrographen steht.

Ist nun *ABCD* ein Strahl von bestimmter Wellenlänge λ, der in *B* genau unter dem Grenzwinkel der totalen Reflexion auftrifft, so gelten für ihn folgende Beziehungen:

φ sei der Prismenwinkel bei P_3, χ der Grenzwinkel der Totalreflexion bei *B*, β der Einfallswinkel bei *c* und α der Austrittswinkel; endlich sei n' der Brechungsindex des Quarzes, n der der Flüssigkeit für die betreffende Wellenlänge λ. Dann kann man den zu χ gehörigen Winkel α aus $AB P_3 c$ berechnen:

$$1.\quad \sin\alpha = n' \sin\beta = n\cos\varphi - \sin\varphi\sqrt{n'^2 - n^2}.$$

Ferner gilt für irgendeine andere Wellenlänge λ_1:

$$2.\quad n_1 = n_1' \sin\chi_1 = \sin\alpha_1 \cos\varphi + \sin\varphi\sqrt{n_1'^2 - \sin^2\alpha_1}.$$

Gemessen wird die Differenz $\alpha_1 - \alpha$. Sind für eine bestimmte Ausgangswellenlänge, λ_A, außer dem Prismenwinkel φ die Brechungsindizes n' und n von Quarz und Flüssigkeit bekannt, so läßt sich für diese Wellenlänge α aus der Formel (1) berechnen. Als λ_A wurde in allen folgenden Messungen die blaue *Hg*-Linie 435, 8 $\mu\mu$ benutzt. Für sie wurde der Brechungsexponent der jeweils untersuchten Flüssigkeit mit einem Zeissschen Spektrometer mit Hohlprisma nach der Abbéschen Methode der Autokollimation gemessen. Der Meßfehler betrug etwa zwei Einheiten der 5. Dezimale.

Es sei nun in Fig. 1 *F* der Sammelpunkt aller von einem Punkt des Spaltes *SS* ausgehenden Strahlen, die die Fläche $P_1 P_3$ unter dem Austrittswinkel α verlassen. Dann entsteht auf dem zweiten Spalt $M_1 M_2$ ein Bild des Spaltes *SS* das oberhalb *F* heller, unterhalb *F* weniger hell beleuchtet ist, entsprechend dem Intensitätsunterschied zwischen total und partiell reflektierten Strahlen. Durch *F* läuft ein scharfer Grenzstrich. Wenn dann beispielsweise für eine andere Wellenlänge, λ_1, die Lage dieses Grenzstriches F_1 ist und *f* die Brennweite des Achromaten, so gibt $\frac{FF_1}{f} = d\alpha$ den Zuwachs des Winkels α an. $\alpha + d\alpha = a_1$ ist dann der λ_1 zugehörige Austrittswinkel. Gelingt es, diesen Zuwachs hinreichend genau zu messen, so läßt sich aus Formel (2) das entsprechende n_1 berechnen, wenn der Brechungsindex des Quarzes n_1' bekannt ist.

Die Messung des Abstandes FF_1 geschah in folgender Weise: Auf der photographischen Platte im Spektrographen erscheint das *Hg*-

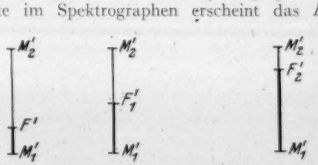


Fig. 2.

Spektrum durch einen scharfen Grenzstrich, der dem Grenzwinkel der totalen Reflexion entspricht und bei der benutzten Anordnung senkrecht zu den Spektrallinien verläuft, in zwei Teile geteilt (Fig. 2).

Um die Vergrößerung bei der Abbildung des Spektrographenspaltes auf die Platte zu berücksichtigen, wurden auf dem Spektrographenspalt durch querübergespannte dünne Drähte zwei Punkte M_1 und M_2 markiert, deren Bilder die Punkte M_1' und M_2' sind. Die Abstände $F'M_1'$, $F_1'M_1'$ $F_2'M_1'$ . . . . . auf der Platte werden unter dem Meßmikroskop ausgemessen auf etwa $^1/_{100}$ mm genau. Um hieraus die wirklichen Abstände FM_1 F_1M_1 . . . . . zu erhalten, ist mit dem Vergrößerungsfaktor des Spektrographen zu multiplizieren. Dieser wurde für jede Linie bestimmt, indem der wirkliche Ab-

stand der Marken $M_1 M_2$ und der auf der Platte $M_1' M_2'$ mikroskopisch gemessen wurde. Der Quotient $\frac{M_1 M_2}{M_1' M_2'}$ gibt den gewünschten Faktor. Schließlich erhält man durch Differenzenbildung den Abstand FF_1, FF_2 . . . . . .

$$FM_1 - F_1 M_1 = FF_1.$$

Nach Berechnung von $\frac{FF_1}{f} = d\alpha$ sind alle zur Anwendung der Formel (2) nötigen Größen bekannt.

Die Bestimmung der Brennweite f des Achromaten erfolgte nach der bekannten, von Abbé angegebenen, Methode durch Ausmessen der Bildgröße bei verschiedenen Stellungen des Objektes. Die Ungenauigkeit betrug wenige Zehntel Millimeter, ein Fehler, der bei Berechnung des Endresultates gar nicht ins Gewicht fällt.

Um den Grenzstrich $F' F_1' F_2'$ . . . . . besser sichtbar zu machen, wurde dem Hg-Spektrum das kontinuierliche Spektrum eines brennenden Magnesiumbandes überlagert. Die verschiedenen Lagen des Grenzstriches bei den einzelnen Wellenlängen bilden die Punkte einer kontinuierlichen Kurve, die in gut sichtbarer Weise das ganze Spektrum von links nach rechts durchzieht. Die Bilder wurden auf hochempfindlichen Ultrarapidplatten aufgenommen und äußerst hart entwickelt. Zur Ausmessung wurden hiervon Abzüge hergestellt auf kontrastreiche photomechanische oder Diapositivplatten.

Der Spektrograph stammte von der Firma Steinheil, München, das total reflektierende Quarzprisma von Zeiss. Die übrigen Apparate wurden von der Werkstatt des Instituts unter Leitung von Herrn Braune hergestellt in einer Form, die eine bequeme und sichere Durchführung der Messungen gestattet. Zu ihrer Beschreibung dienen die Fig. 3 und 4.

Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich unter einem Glasschälchen G, dessen Rand so geschliffen ist, daß es auf der Fläche des Prismas P gut haftet (Fig. 3).

In seinem oberen Teile ist eine unten geschlossene Kapillare K eingeschmolzen zur Aufnahme eines Thermoelementes T. Das Ganze befindet sich in einem Kasten aus starken Messingplatten, der geeignete Öffnungen hat zum Eintritt und Austritt des Lichtes, und der auf der Vorder- und Rückseite flache Heizwiderstände trägt.

Als weiterer Temperaturschutz dient eine zylindrische Messingtrommel (Fig. 4). Sie trägt an ihrem durch zwei Schrauben gehaltenen Deckel den in Fig. 3 beschriebenen Kasten. Dieser hängt an der Stange A, die an ihrem oberen Ende ein Gewinde und eine Mutter B hat, so daß der Kasten nach Bedarf gehoben oder gesenkt werden kann. Zur Fixierung in jeder gewünschten Stellung dienen drei Stützschrauben D.

Der Eintritt und Austritt des Lichtes erfolgt durch die Rohre I und II, die auf der Peripherie

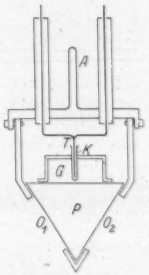


Fig. 3.

der Trommel um die Zylinderachse drehbar sind. Rohr I trägt eine Quarzlinse und in deren Brennpunkt links einen Spalt und dient so als Kollimator. Rohr II ist durch eine planparallele Quarzplatte verschlossen. Beide sind in der aus der Fig. 4 ersichtlichen Weise miteinander gekoppelt. Die Messingstange C sitzt auf der Trommel fest, das Gleitstück S läßt sich auf ihr nach oben und unten verschieben und durch eine Schraube in jeder gewünschten Stellung festklemmen. In der Apparatur wird Rohr II in horizontaler Richtung festgestellt und die Trommel um ihre Längsachse drehbar montiert. Dreht

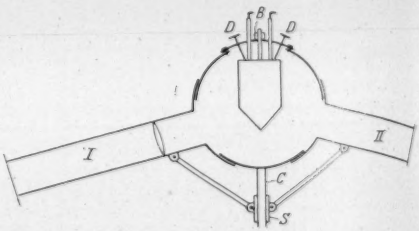


Fig. 4.

man Rohr I um diese Achse, so dreht sich die Trommel in gleichem Sinne um den halben Winkel mit. Da das Quarzprisma mit der Flüssigkeit im Mittelpunkt der Trommel sitzt, befindet sich also bei jeder Stellung des Kollimatorrohres I das Rohr II in der Austrittsrichtung der an der Flüssigkeit reflektierten Strahlen.

Nun wird das in die Trommel eintretende Licht bei Durchgang durch das Quarzprisma in den ordentlichen und außerordentlichen Strahl zerlegt. Der außerordentliche Strahl wird abgespalten durch ein Rochonprisma, das die Eigenschaft hat, den ordentlichen Strahl in gerader Richtung durchzulassen, den außerordentlichen dagegen seitlich abzulenken. Der Achromat L_2 entwirft also in seiner Brennebene zwei Bilder des Spaltes SS, das ordentliche auf den Spalt des Spektrographen, das außerordentliche daneben, so daß auf der Platte nur der Grenzstrich des ordentlichen Strahles erscheint.

Durchführung einer Messung.

Der Gang der Messung sei im folgenden an Hand eines praktischen Beispiels veranschaulicht.

Bei Glyzerin fanden sich bei einer Temperatur von 16,1° folgende Resultate: als Ausgangslinie λ_A wurde die Hg-Linie 435,8 $\mu\mu$ benutzt. Der Abstand des Grenzstriches von der Marke, $F'M_1'$ wurde auf vier verschiedenen Photographien gemessen, um Fehler, die durch etwaige Deformationen der Plattenschicht entstehen konnten, zu vermeiden. Es ergab sich in Skalenteilen des Meßmikroskopes (Einheit $= \frac{1}{500}$ mm).

$F'M_1'$:

1	2	3	4
490	2012	830	1571
496	2018	836	1579
494	2020	829	1578
492	2019	827	1575
486	2024	830	1577
487	2022	834	1579
489	2017	836	1573
490	2019	835	1578
488	2021	832	1578
488	2018	830	1580
Mittel: 490	2019	832	1577

Der Vergrößerungsfaktor des Spektrographen wurde durch zahlreiche Messungen mit dem Mikroskop bestimmt zu: $\frac{2182 \pm 1}{2544 \pm 1} = 0{,}857 \pm 0{,}001$. Durch Multiplikation ergeben sich die Mittelwerte

FM_1:

1	2	3	4
420	1732	714	1353

mit einem maximalen Fehler von etwa ± 5.

Für eine zweite Hg-Linie, 365,0 $\mu\mu$, wurden ganz entsprechend als Mittelwerte gemessen:

$F_1'M_1'$:

1	2	3	4
1160	1280	1486	840

Der Vergrößerungsfaktor für 365,0 $\mu\mu$ ist

$$\frac{2182 \pm 1}{2466 \pm 1} = 0{,}885 \pm 0{,}001,$$

also findet man als Mittelwerte: $F_1M_1 =$

1	2	3	4
1027	1132	1315	740

Durch Subtraktion der zusammengehörigen Werte findet sich:

$$\begin{aligned} FF_1 = FM_1 - F_1M_1 &= 1027 - 420 = 607 \\ &\quad 1732 - 1132 = 600 \\ &\quad 1315 - 714 = 601 \\ &\quad 1353 - 743 = 610 \\ &\quad \text{Mittelwert: } 605 \end{aligned}$$

Der maximale Fehler der einzelnen Werte von FF_1 ist 5, der mittlere Fehler des Mittelwertes 605 also sicherlich wesentlich geringer. In der weiter unten angegebenen Fehlerrechnung wurde der Wert 5 als Fehler eingesetzt. Innerhalb dieser Fehlergrenze liegt auch die Ungenauigkeit in der Temperaturmessung, die einige hundertstel Grad beträgt.

Zur Bestimmung des Brechungsindex nach dem Abbéschen Verfahren diente ein Zeisssches Spektrometer und ein ebenfalls von der Firma Zeiss gelieferten Hohlprisma, dessen Seitenflächen aus gut planparallelen Platten bestanden. Es ergab sich

$$n_{435,8} = 1{,}48212 \pm 0{,}00004 \text{ bei } 16{,}1^0.$$

Auch hier ist der Fehler der Beobachtungstemperatur mit eingerechnet. Mit dem gleichen Spektrometer wurde der Winkel des Quarzprismas gemessen zu

$$\varphi = 59^0\ 59'\ 26'' \pm 2''.$$

Endlich wurde der Brechungsindex n' des Quarzes den Arbeiten von Martens (4), Trommsdorf (5), Gifford (6) und Sarasin (7) entnommen, indem aus den Angaben dieser vier Beobachter die Mittelwerte gebildet wurden. Die Umrechnung auf die verschiedenen Temperaturen geschah mit Hilfe der von Micheli (8) bestimmten Temperaturkoeffizienten. Der Fehler dürfte kleiner als 0,00002 sein. Es ist (bei 16,1°)

$$n'_{435,8} = 1{,}55381; \quad n'_{365,0} = 1{,}56282.$$

Formel (1) gestattet jetzt die Berechnung des zur Wellenlänge $\lambda = 435{,}8\ \mu\mu$ gehörigen Austrittswinkels a. Es ergibt sich:

$$a = 19^0\,42'\,45''.$$

Für die Wellenlänge 365,0 $\mu\mu$ war gefunden: $FF_1 = 605$, gemessen in $^1/_{500}$ mm, also $FF_1 = 1{,}21$ mm. Die Brennweite des Achromaten beträgt $f = 251{,}7$ mm $\pm$ 0,2 mm. Danach ergibt sich:

$$da = \frac{FF_1}{f} = 0{,}00480731 = 0^0\,16'\,32''.$$

Der Fehler, der durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung von f entsteht, ist kleiner als eine Sekunde, kann also vernachlässigt werden. Zur Wellenlänge 365,0 $\mu\mu$ gehört demnach der Austrittswinkel:

$$a_1 = a + da = 19^0\,42'\,45'' + 0^0\,16'\,32''$$
$$= 19^0\,59'\,17''.$$

Nunmehr ergibt sich der gesuchte Brechungsindex aus Formel (2), und zwar findet man:

$$n_1 = 1{,}49151.$$

Nach diesem Muster erfolgte die Berechnung sämtlicher Brechungsexponenten. Die Temperaturkoeffizienten wurden gefunden, indem auf der photographischen Platte die Verschiebung FF_1 gemessen wurde, die der Grenzstrich bei ein und derselben *Hg*-Linie und einer bestimmten Temperaturdifferenz erfuhr.

Der Gesamtfehler der Messung läßt sich durch Differenzieren der Gleichungen (1) und (2) abschätzen. Es ergibt sich als maximaler Fehler, d. h. wenn alle Teilfehler sich addieren:

$$\Delta n_{\max} < 0{,}0001$$

und als mittlerer Fehler:

$$\overline{\Delta n} < 0{,}00008.$$

Resultate.

Zur Prüfung der Methode dienten zunächst einige Messungen der Brechungsexponenten von Wasser und Quarz selbst (letztere wurden ausgeführt durch Untersuchungen der totalen Reflexion an einer Grenzschicht von Quarz gegen Luft). Die gefundenen Brechungsindizes stimmten für Wasser mit den von Flatow (9), für Quarz mit den in den Tabellen von Landolt-Börnstein angegebenen Werten gut überein (Tab. I).

Tabelle I.

	Wasser		Quarz	
λ	Flatow	Guillery	L. B.	Guillery
435,8	1,33988*	1,33995	—	—
404,7	1,34245*	1,34251	1,55715	1,55720
366,0	—	—	1,56281*	1,56286
313,2	1,35536*	1,35535	—	—

Die mit * bezeichneten Werte sind interpoliert.

Eine Übersicht über die bei sämtlichen Messungen benutzten Wellenlängen gibt Tab. II.

Tabelle II.

Element	λ	Element	λ
H_α	656,3		312,6
Na	589,3		296,7
H_β	486,1		289,4
	435,8	*Hg*	280,4
Hg	404,7		275,3
	365,0		270,0
	334,2		265,5

a) Äthylalkohol.

Wie Eingangs bemerkt, liegen über Äthylalkohol Angaben aus älteren Arbeiten vor, die jedoch nicht den Anspruch auf dieselbe Genauigkeit machen und keine Untersuchungen über Temperaturabhängigkeit enthalten. Lediglich im Sichtbaren ist eine größere Anzahl genauer Daten vorhanden, an die sich zum größten Teil meine Ergebnisse mit befriedigender Genauigkeit anschließen. Tab. III gibt einen Vergleich der Resultate anderer Beobachter mit den meinen.

Tabelle III.

Temperatur $t = 20{,}0^0$.

Beobachter	*C*	*D*	*F*
Landolt (10) . . .	1,36050	—	1,36660
Landolt-Jahn (11)	1,3591*	1,3609*	1,3653*
Eyckman (12) . .	1,3600*	—	1,3660*
Brühl-Schröder (13)	1,35996*	1,36176*	1,36596*
Getman-Gibbons (14)	—	1,36124*	—
Walker-James (15)	1,3597*	1,3615*	—
Doroschewski (16)	—	1,3613*	—
Andrews (17). . .	—	1,3614*	—
Guillery	1,35960	1,36135	1,36567

Die mit * versehenen Werte sind auf 20,0° umgerechnet.

Im Ultravioletten macht Voellmy (3) den größten Anspruch auf Genauigkeit für seine Messungen. Seine Resultate stimmen mit den

Tabelle IV.

Brechungsindizes von Äthylalkohol.

λ in $\mu\mu$	20,2°			35,9°			54,5°			70,6°		
	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ
C	1,35952	1,35983	+ 31									
D	1,36127	1,36149	+ 22									
F	1,35559	1,36567	+ 8									
435,8	1,36896	1,36896	0	1,36229	1,36229	0	1,35407	1,35407	0			
404,7	1,37166	1,37172	+ 6	1,36504	1,36499	— 5	1,35670	1,35669	— 1	1,34925	1,34925	0
365,0	1,37645	1,37645	0	1,36965	1,36965	0	1,36123	1,36123	0	1,35362	1,35362	0
334,2	1,38156	1,38155	— 1	1,37474	1,37468	— 6	1,36617	1,36612	— 5	1,35853	1,35842	— 11
312,6	1,38623	1,38623	0	1,37930	1,37930	0	1,37062	1,37062	0	1,36286	1,36286	0
296,7	1,39046	1,39050	+ 4	1,38838	1,38848	+ 10	1,37467	1,37472	+ 5	1,36675	1,36691	+ 16
289,4	1,39281	1,39275	— 6	1,38563	1,38570	+ 7	1,37687	1,37689	+ 2	1,36893	1,36906	+ 13
280,4	1,39581	1,39583	+ 2	1,38868	1,38871	+ 3	1,37989	1,37984	— 5	1,37192	1,37199	+ 7
275,3	1,39776	1,39776	0	1,39057	1,39057	0	1,38168	1,38168	0	1,37379	1,37379	0
270,0	1,39993	1,39990	— 3				1,38377	1,38373	— 4			
265,5	1,40194	1,40185	— 9	1,39460	1,39455	— 5	1,38571	1,38561	— 10	1,37763	1,37766	+ 3

meinen bis auf einige Einheiten der 4. Dezimale überein. Es sei jedoch schon hier darauf hingewiesen, daß bei einer Reihe von Substanzen die Angaben Voellmys von denen anderer Beobachter und den meinen stark abweichen (siehe Abschnitt b und c).

Die folgende Tab. IV enthält die Ergebnisse meiner Messungen. Zur Untersuchung kamen vier verschiedene Präparate von den Firmen Merck, Kahlbaum und Bayer. Die Werte für die Brechungsexponenten dieser vier, auf größte Sauberkeit geprüften Substanzen unterschieden sich um höchstens drei bis vier Einheiten der 5. Dezimale. Fehler durch Verunreinigungen sind also so gut wie ausgeschlossen.

Eine Formel zur Darstellung der Dispersion ist angegeben in einer älteren Arbeit von Martens (1), und zwar in der einfachsten Form:

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \qquad (1)$$

hierbei findet Martens:

$$m = 1{,}4548; \quad m' = 1{,}3819; \quad \lambda_0^2 = 133\,\mu\mu\,.$$

Bei einer Erhöhung der Meßgenauigkeit empfiehlt es sich nun, die sowohl bei Alkohol, wie auch bei Glyzerin und Azeton vorhandenen ultraroten Banden zu berücksichtigen durch ein Zusatzglied von der üblichen Form $k \cdot \lambda^2$. Statt (1) wurde also gesetzt

$$n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + k \cdot \lambda^2, \qquad (2)$$

bzw. in der für die Rechnung bequemeren Form:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + k \cdot \lambda^2, \qquad (2a)$$

wo $A = m + m'$ und $B = m' \lambda_0^2$.

Die vier Konstanten dieser Gleichung wurden von mir berechnet zu:

$$A = 1{,}83038, \quad B = 7674.54, \quad \lambda_0 = 116\,\mu\mu$$
$$k = 8{,}208 \cdot 10^{-10} \text{ bei } 20{,}0^\circ.$$

Für die Konstanten der Gleichung (2) ergibt sich daraus:

$$m = 1{,}26359, \qquad m' = 0{,}56680.$$

Die Gleichung gestattet in dieser Form die Berechnung sämtlicher Brechungsindizes von $\lambda = 250\,\mu\mu$ bis zu den Wellenlängen des roten Lichtes. Tab. IV enthält außer den gemessenen die so berechneten Werte. Die Differenz zwischen beiden liegt durchweg innerhalb der Fehlergrenzen der Messung.

Tab. V gibt einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der vier Konstanten.

Tabelle V.

	20,2°	35,9°	54,5°	70,6°
A	1,83039	1,80840	1,79039	1,76356
B	7674.54	8025.98	7432.09	7848.76
λ_0	116 $\mu\mu$	108 $\mu\mu$	111 $\mu\mu$	105 $\mu\mu$
$k \cdot 10^{10}$	8,208	134.07	60,65	339.28

Die Unregelmäßigkeiten in der Veränderung von λ_0 liegen im Bereich der Meßfehler. Eine Ungenauigkeit in der Bestimmung des Brechungsexponenten von 0,0001 bedingt nämlich schon eine Änderung von λ_0 um 1—2 $\mu\mu$. Mit Sicherheit läßt sich jedoch feststellen, daß die Eigenfrequenz sich bei Steigerung der Temperatur nach der Richtung kleinerer Wellenlängen hin verschiebt. Dies Verhalten entspricht durchaus den Forderungen der Theorie. Berücksichtigt

man nämlich bei Aufstellung der Dispersionsformel die Wechselwirkung der Atome aufeinander, so läßt sich λ_0 explizit als Funktion von N, der Anzahl der Atome, darstellen. Siehe z. B. Försterling, Lehrbuch der Optik S. 93 ff. Das dort angegebene Verfahren wurde unter der Annahme von zwei verschiedenen Elektronarten exakt durchgeführt und es zeigt sich, daß in der Tat λ_0 bei abnehmendem N, also bei wachsender Temperatur kleiner wird. Auf die Wiedergabe der ziemlich langwierigen Rechnung soll hier verzichtet werden. Die Annahme von zwei Elektronarten ist dadurch gerechtfertigt, daß sich die oben benutzte Dispersionsformel in der Form schreiben läßt:

$$n^2 = 1 + \frac{a}{\nu_1^2} + \frac{b}{\nu_2^2 - \nu^2} + \frac{c}{\nu^2}.$$

Sie weist also bei Vernachlässigung des hier sehr kleinen ultraroten Gliedes auf zwei ultraviolette Eigenfrequenzen, ν_1 (sehr groß gegen ν) und ν_2, hin.

Das gefundene Material wurde weiterhin benutzt zu einer Prüfung der Temperaturunabhängigkeit des Lorenz-Lorentzschen Ausdrucks $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{\varrho} = R$, wo ϱ die Dichte ist. Tab. VI enthält die Werte von R für drei verschiedene Wellenlängen und die vier benutzten Temperaturen.

Tabelle VI.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{\varrho} = R.$$

	20,2°	35,9°	54,5°	70,6°
404,7	0,28775	0,28805	0,28831	0,28865
312,6	0,29778	0,29809	0,29838	0,29875
275,3	0,30565	0,30595	0,30631	0,30679

Der Lorenz-Lorentzsche Refraktionsausdruck zeigt sich also tatsächlich als nahezu konstant und nur ein schwaches aber offenbar regelmäßiges Anwachsen mit der Temperatur. Ich komme hierauf weiter unten zurück.

Schließlich finden sich in Tab. VII noch einige Werte für den Temperaturkoeffizienten $\frac{dn}{dt}$ und seine Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle VII.

$\frac{dn}{dt}$ in Einheiten der 4. Dezimale.

	28,1°	45,2°	62,6°
404,7	— 42,17	— 44,83	— 46,27
312,6	— 44,14	— 46,67	— 48,20
275,3	— 45,80	— 47,80	— 49,01

Wie die Tabelle zeigt, nimmt $\frac{dn}{dt}$ mit steigender Temperatur und bei kleiner werdender Wellenlänge zu, d. h. die Dispersion verringert sich bei wachsender Temperatur. Diese Beobachtung stimmt mit den an anderen Flüssigkeiten festgestellten Ergebnissen überein.

Die in Tab. VII aufgeführten Zahlen geben den Temperaturkoeffizienten $\frac{dn}{dt}$ bei konstantem Druck an. Die Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur läßt sich nun zerlegen in einen Anteil, der nur durch die Dichteänderung bedingt ist und einen reinen Temperatureinfluß. Man hat dementsprechend zu setzen:

$$1.\quad \frac{dn}{dt} = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_\varrho + \left(\frac{\partial n}{\partial \varrho}\right)_t \cdot \frac{d\varrho}{dt} = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_\varrho + \alpha\cdot\varrho\left(\frac{\partial n}{\partial \varrho}\right)_t,$$

wobei ϱ die Dichte und α der kubische Ausdehnungskoeffizient ist. Ein Mittel zur Berechnung der Größe $\frac{\partial n}{\partial \varrho}$ bieten die in Tab. VI zusammengestellten Refraktionswerte. Die Änderung des Ausdrucks $R = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{\varrho}$ erfolgt in Form eines linearen Anstiegs mit der Temperatur oder noch besser einer linearen Abnahme bei wachsender Dichte, so daß die Beobachtungen dargestellt werden können durch einen Ausdruck von der Form:

$$R = R_0 - c\cdot\varrho,$$

wobei $c = 0{,}02$ und R_0 konstant.

Daraus folgt:

$$\frac{dR}{d\varrho} = \frac{\partial R}{\partial n}\frac{dn}{d\varrho} + \frac{\partial R}{\partial \varrho} = -c$$

$$\frac{2n(n^2+2) - 2n(n^2-1)}{(n^2+2)^2\cdot\varrho}\cdot\frac{dn}{d\varrho} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{\varrho^2} = -c$$

$$\frac{6n}{(n^2+2)\cdot\varrho}\cdot\frac{dn}{d\varrho} - \frac{R}{\varrho} = -c$$

oder:

$$2.\quad \frac{dn}{d\varrho} = (R - c\cdot\varrho)\frac{(n^2+2)^2}{6n}$$

Gleichung (2) gestattet die Berechnung von $\frac{dn}{d\varrho}$. Bei Benutzung der gemessenen Werte für $\lambda = 404{,}7\ \mu\mu$ und 20° findet sich:

$$\alpha\cdot\varrho\cdot\frac{dn}{d\varrho} = +\,0{,}00043.$$

Hierbei ist für α der Wert 0,001101 den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Es ergibt sich also nun gemäß Gleichung (1):

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_\varrho = \frac{dn}{dt} + \alpha\cdot\varrho\frac{\partial n}{\partial \varrho} = -\,0{,}00042 + 0{,}00043$$
$$= +\,0{,}00001.$$

Tabelle VIII.

Beobachter	*A*	*C*	*D*	*F*	*H*
Landolt (10)	—	1,4716*	1,4739*	1,4795*	—
Voellmy (3)	—	—	—	1,4782*	—
Gladstone (18)	1,4672*	—	—	1,4777*	1,4865*
Guillery	1,46739 (extrapol.)	1,47000	1,47234	1,47784	1,48660 (interpol.)

* Umgerechnet auf 16,1°.

Der reine Temperaturanteil bei der Änderung des Brechungsindex zeigt sich also als verschwindend klein gegenüber dem Einfluß der Dichteänderung, ein Ergebnis, das nicht weiter überrascht, da beispielsweise für Wasser und Schwefelkohlenstoff durch die Untersuchungen von Flatow das Gleiche bereits bekannt ist.

b) Glyzerin.

Dispersionsmessungen an wasserfreiem Glyzerin sind bisher sehr wenig vorgenommen worden. Ich fand Angaben hierüber nur bei Landolt und Gladstone im Sichtbaren und bei Voellmy im Ultravioletten. Tab. VIII gibt eine vergleichende Zusammenstellung der von den einzelnen Beobachtern gefundenen Werte.

Die Ergebnisse von Gladstone und mir stimmen ausgezeichnet überein. Landolt gibt zwar andere Absolutwerte für die Brechungsindizes, findet aber nahezu die gleiche Dispersion. Dagegen weichen die Zahlen, die Voellmy für die Dispersion im Ultravioletten angibt von den meinen ganz erheblich ab, fast bis zu einer Differenz von 0,01. Es ist mir nicht gelungen, eine eindeutige Erklärung für diesen Unterschied zu finden. Auffallend ist jedoch, daß auch bei einer Reihe von anderen Substanzen die Angaben Voellmys von denen anderer Beobachter im gleichen Maße abweichen. Beispielsweise findet für Benzol bei 12,3°:

von Auwers (19): $n_\beta = 1{,}51817$,
dagegen Voellmy: $n_\beta = 1{,}5200$;

ferner für Propylalkohol bei 18° Landolt und Jahn (11): $n_\beta = 1{,}3908$; $n_\gamma = 1{,}3945$,
Brühl (20): $n_\beta = 1{,}3909$; $n_\gamma = 1{,}3946$,
Voellmy: $n_\beta = 1{,}3863$; $n_\gamma = 1{,}3900$.

Ähnlich für Butylalkohol bei 16,4:

Brühl: $n_\alpha = 1{,}3987$; n_D: 1,4006; $n_\gamma = 1{,}4093$
Kahlbaum (21): $n_\alpha = 1{,}3989$; n_D: 1,4009; $n_\gamma = 1{,}4097$,
Voellmy: $= n_\alpha$ 1,39539; n_D: 1,3974; $n_\gamma = 1{,}4060$.

Alle Werte außer denen von Voellmy sind umgerechnet, wobei als Temperaturkoeffizient 0,0004 angenommen wurden. Ist er, was wahrscheinlich ist, größer, so fallen die Voellmyschen Resultate noch mehr aus der Reihe der übrigen heraus (vgl. weiterhin Abschnitt c) betr. Messungen an Azeton). Das von mir untersuchte Glyzerin wurde von der Firma Kahlbaum bezogen und im hiesigen Institut noch besonders auf seine Reinheit geprüft.

Tabelle IX.

Brechungsindizes von Glyzerin.

λ in $\mu\mu$	2,4°			16,1°			39,0°			60,2°			95,1°		
	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ
C				1,47000	1,47046	+46									
D				1,47234	1,47264	+30									
F				1,47784	1,47796	+12									
435,8	1,48554	1,48554	0	1,48212	1,48212	0	1,47618	1,47618	0	1,47025	1,47025	0	1,46078	1,46078	0
404,7	1,48899	1,48902	+ 3	1,48559	1,48557	— 2	1,47960	1,47961	+ 1	1,47366	1,47363	— 3	1,46419	1,46419	0
365,0	1,49502	1,49502	0	1,49151	1,49151	0	1,48549	1,48549	0	1,47946	1,47946	0			
334,2	1,50157	1,50147	—10	1,49798	1,49789	— 9	1,49192	1,49180	—12	1,48582	1,48572	—10	1,47612	1,47606	— 6
312,6	1,50739	1,50739	0	1,50377	1,50377	0	1,49762	1,49762	0	1,49150	1,49150	0	1,48170	1,48170	0
296,7	1,51270	1,51279	+ 9	1,50909	1,50914	+ 5	1,50292	1,50293	+ 1	1,49676	1,49677	+ 1	1,48687	1,48686	— 1
289,4	1,51561	1,51563	+ 2	1,51191	1,51198	+ 7	1,50575	1,50575	0	1,49947	1,49955	+ 8	1,48962	1,48960	— 2
280,4	1,51949	1,51950	+ 1	1,51582	1,51582	0	1,50957	1,50958	+ 1	1,50334	1,50336	+ 2	1,49336	1,49336	0
275,3	1,52192	1,52192	0	1,51825	1,51825	0	1,51199	1,51199	0	1,50575	1,50575	0	1,49573	1,49573	0
270,0	1,52467	1,52461	— 6				1,51463	1,51467	+ 4	1,50841	1,50838	— 3	1,49829	1,49838	+ 9
265,5				1,52338	1,52340	+ 2	1,51697	1,51712	+15	1,51078	1,51083	+ 5			

Tabelle X.

	2,4°	16,1°	39,0°	60,2°	95,1°
A	2,14548	2,13909	2,12384	2,10519	2,08970
B	10698,21	10221,75	9926,65	9964,99	8764,74
λ_0 (in $\mu\mu$)	114 $\mu\mu$	119 $\mu\mu$	122 $\mu\mu$	120 $\mu\mu$	132 $\mu\mu$
$k \cdot 10^9$	− 4,606	+ 3,238	+ 7,570	+ 1,687	− 34,93

Die Meßresultate enthält Tab. IX. Die in der Tabelle zusammengestellten Werte wurden benutzt zur Berechnung der Konstanten in der Dispersionsformel:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + k \cdot \lambda^2,$$

und zwar ist hierbei zu setzen:

$$A = 2{,}13909, \qquad B = 10221{,}75$$
$$\lambda_0 = 119\,\mu\mu \text{ und } k = 3{,}238 \cdot 10^{-9}.$$

Die Formel stellt die Dispersion im Ultravioletten und im größten Teil des sichtbaren Spektrums in den Grenzen der Meßgenauigkeit dar. Tab. IX enthält neben den gemessenen die auf diese Weise berechneten Brechungsindizes. Erst für rotes Licht ergeben sich Abweichungen bis zu etwa einer halben Einheit der 3. Dezimale, die von einer vernachlässigten schwachen Eigenschwingung im Roten herrühren. Tab. X zeigt die Abhängigkeit der Dispersionskonstanten von der Temperatur. Die Unregelmäßigkeiten in der Veränderung λ_0 rühren wiederum von Meßfehlern her. Bemerkenswert ist jedoch, daß hier entgegen den Beobachtungen bei Alkohol und ebenfalls im Gegensatz zu den Ergebnissen der Theorie die Eigenwellenlänge bei steigender Temperatur wächst. Dieses Resultat wird möglicherweise dadurch vorgetäuscht, daß in der Dispersionsformel die Einwirkung der roten Eigenfrequenz und ihre Änderungen mit der Temperatur nicht mitberücksichtigt wurden. Da die zu ihrer Berechnung notwendigen Daten im Roten und Ultraroten bisher fehlen, scheint mir eine ausreichende quantitative Aufklärung im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich.

Zur Prüfung des Lorenz-Lorentzschen Gesetzes wurden dann wieder die Refraktionsausdrücke für drei ausgewählte Wellenlängen berechnet. Das Ergebnis zeigt Tab. XI.

Tabelle XI.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} = R$$

	2,4°	16,1°	39,0°	60,2°	95,1°
435,8	0,22583	0,22583	0,22597	0,22598	0,22603
312,6	0,23443	0,23443	0,23461	0,23467	0,23475
275,3	0,24006	0,24010	0,24032	0,24043	0,24053

Leider sind bei Glyzerin für hohe Temperaturen die Dichten nicht mit solcher Genauigkeit bekannt, wie bei Alkohol. Die Unsicherheit zeigt sich bei den Werten für 95° auf der vierten Dezimale. Ich nahm bei dieser Temperatur den Wert für die Dichte, den Jaeger (22) angibt, im übrigen richtete ich mich nach den Angaben von Gerlach (23). Wie die Tabelle zeigt, ist der Ausdruck $\frac{1}{\varrho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R$ in ziemlich weiten Grenzen konstant.

Die in Tab. XII gegebene Zusammenstellung der Temperaturkoeffizienten zeigt die Abnahme der Dispersion mit steigender Temperatur.

Tabelle XII.

$\frac{dn}{dt}$ in Einheiten der 4. Dezimale.

	9,3°	27,6°	49,6°	77,7°
435,8	− 24,96	− 25,93	− 27,97	− 27,31
312,6	− 26,42	− 26,9	− 28,9	− 28,1
257,3	− 26,8	− 27,3	− 29,4	− 28,7

c) Azeton.

Auch für Azeton habe ich genaue Angaben nur für sichtbare Strahlen gefunden. Untersuchungen über Temperaturabhängigkeit fehlen. Tab. XIII gibt einen Vergleich meiner Resultate mit den vorhandenen.

Tabelle XIII.

n bei 17,5°.

Beobachter	C	F
Landolt (10) . . .	1,35850	1,36537
Hubbard (24) . . .	1,3589	1,3653
Eisenlohr (25) . . .	1,35775	1,36476
Korten (26)	1,35871	1,36540
Guillery	1,35832	1,36515

Die Angaben der ersten 4 Beobachter sind auf 17,5° umgerechnet.

Im Ultravioletten macht Seeger (2) Angaben, die auf große Genauigkeit verzichten und innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit meinen Ergebnissen übereinstimmen. Anspruch auf größere Genauigkeit macht wiederum Voellmy, für seine Messungen gilt jedoch das in Abschnitt b)

Tabelle XIV.

Brechungsindizes von Azeton.

λ in $\mu\mu$	4,5°			17,5°			41,8°		
	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ	gemessen	berechnet	Δ
C				1,35832	1,36059	+ 227			
F				1,36515	1,36532	+ 17			
435,8	1,37649	1,37649	0	1,36881	1,36881	0	1,35463	1,35463	0
404,7	1,37969	1,37969	0	1,37190	1,37190	0	1,35768	1,35768	0
365,0	1,38516	1,38516	0	1,37741	1,37741	0	1,36276	1,36276	0
334,2	1,39138	1,39127	− 11	1,38345	1,38347	+ 2	1,36874	1,36854	− 20
312,6	1,39725	1,39725	0	1,38915	1,38915	0	1,37420	1,37423	0
	$A = 1{,}36898$; $\lambda_0 = 183\ \mu\mu$			$A = 1{,}81296$; $\lambda_0 = 120\ \mu\mu$			$A = 1{,}82792$; $\lambda_0 = 208\ \mu\mu$		
	$B = 5719{,}3$; $k = -5{,}69 \cdot 10^{-8}$			$B = 9450{,}2$; $k = +3{,}61 \cdot 10^{-8}$			$B = 3823{,}3$; $k = -9{,}98 \cdot 10^{-8}$		

Gesagte in verstärktem Maße. Die Dispersionskurve, die sich auf Grund seiner Daten zeichnen läßt, zeigt bei $\lambda = 340\ \mu\mu$ eine sehr starke zackenförmige Ausbuchtung, die zweifellos den Tatsachen nicht entspricht. Eine derartig starke Dispersionsanomalie müßte sich auch schon aus den weniger genauen Messungen von Seegert ergeben, die jedoch eine glatte Kurve liefern. Der Fehler der Voellmyschen Beobachtung beträgt hier mindestens 0,005 bis 0,01. In diesen Grenzen weichen denn auch seine Resultate von den meinen ab.

Tab. XIV bringt meine Meßwerte. Ich untersuchte wiederum vier verschiedene Präparate von den Firmen Merck, Kahlbaum, Bayer und de Haën. Alle vier ergaben Resultate, die nur unbedeutend voneinander abwichen. Leider konnte ich den Brechungsindex unterhalb von 300 $\mu\mu$ nicht mehr messen, da die in dieser Gegend beginnenden Absorptionsbanden störend wirken. Das Einsetzen der Absorption für Wellenlängen um 300 $\mu\mu$ ist durch die Messungen von Henri u. a. experimentell bestätigt (vgl. hierüber z. B. Handbuch der Physik Bd. XXI).

Zur Berechnung der Brechungsindizes diente wieder die Formel

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + k\lambda^2,$$

sie versagt erst für rotes Licht. Das untersuchte Intervall ist jedoch zu klein, um eine genaue Bestimmung der Dispersionskonstanten zuzulassen. Die für die einzelnen Temperaturen gefundenen Werte von A, B, λ_0 und k sind der Tab. XIV beigefügt.

Die Untersuchungen über das Lorenz-Lorentzsche Gesetz erfolgten genau wie bei Alkohol und Glyzerin. Das Ergebnis ist ähnlich wie früher und wird durch Tab. XV veranschaulicht.

Tabelle XV.

	4,5°	17,5°	41,8°
435,8	0,28413	0,28387	0,28425
312,6	0,29803	0,29778	0,29827

Schließlich sind in Tab. XVI einige Temperaturkoeffizienten zusammengestellt.

Tabelle XVI.

$\frac{dn}{dt}$ in Einheiten der 4. Dezimale.

	11,0°	29,7
435,8	− 59,00	− 58,35
312,6	− 62,31	− 61,35

Zusammenfassung und Schluß.

Es wurde eine Methode ausgearbeitet um die Erscheinung der totalen Reflexion für genaue Messung der Brechungsexponenten im Ultravioletten verwertbar zu machen.

Die Brechungsindizes von Äthylalkohol, Glyzerin und Azeton wurden für einige sichtbare Wellenlängen und für die ultravioletten bis 265 $\mu\mu$ bestimmt, und zwar bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 100°, soweit der Siedepunkt der Flüssigkeit nicht vorher eine Grenze setzte. An Hand des Beobachtungsmaterials wurden für die drei Substanzen und die verschiedenen Temperaturen die Konstanten der Ketteler'schen Dispersionsformel gefunden, so daß alle Brechungsexponenten im Intervall von 260 $\mu\mu$ bis 600 $\mu\mu$ bis auf einige Einheiten der 5. Dezimale berechnet werden konnten.

Weiterhin wurde festgestellt, daß die Meßresultate das Lorenz-Lorentzsche Gesetz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\varrho} = \text{const}$ besonders für Glyzerin weitgehend bestätigen.

Bei Äthylalkohol wurde der Temperaturkoeffizient $\frac{dn}{dt}$ zerlegt in einen Anteil, der nur von der Dichteänderung herrührt und einen reinen Temperatureinfluß. Es konnte gezeigt werden, daß der zweite neben dem ersten verschwindend gering ist (vgl. Flatows Feststellungen an Wasser und Schwefelkohlenstoff).

Herrn Prof. Dr. Försterling sage ich für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für gütige Anleitung bei der Durchführung meinen ergebensten Dank. Gleichfalls bin ich Herrn Privatdozenten Dr. Malsch für Rat und Hilfe zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

1) Martens, Ann. d. Phys. **6**, 603, 1901.
2) Seegert, Berl. Dissert. 1908.
3) Voellmy, Zeitschr. f. physik. Chem. **127**, 305, 1927.
4) Martens, Ann. d. Phys. **6**, 628, 1901.
5) Trommsdorf, Jenaer Diss. 1901.
6) Gifford, Proc. Roy. soc. **70**, 336, 1902; **78**, 406, 1907.
7) Sarasin, Arch. phys. **61**, 116, 1878; C.r. **85**, 1232, 1877.
8) Micheli, Ann. d. Phys. **7**, 772, 1902.
9) Flatow, Ann. d. Phys. **12**, 85, 1903.
10) Landolt, Pogg. Ann. d. Phys. **122**, 545, 1864.
11) Landolt-Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 288, 1892.
12) Eyckman, Rec. P.-B. **12**, 157, 1893.
13) Brühl-Schröder, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 10.
14) Getman-Gibbons, Amer. soc. **37**, 1905.
15) Walker-James, Journ. of chem. soc. **115**, 1245.
16) Doroschewski, Chem. Zentralbl. I, 1407, 1911.
17) Andrews, Amer. Soc. **30**, 357.
18) Gladstone, Journ. of chem. soc. **59**, 293, 1891.
19) von Auwers, Lieb. Ann. **419**, 104, 1919.
20) Brühl, Lieb. Ann. **200**, 317, 1892.
21) Kahlbaum, Zeitschr. f. physik. Chem. **26**, 646.
22) Jaeger, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **101**, 62.
23) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chem. **24**, 111.
24) Hubbard, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 219.
25) Eisenlohr, Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 585, 1910.
26) Korten, Bonner Diss. 1890.

Köln, Institut für theoretische Physik, am 12. April 1930.

(Eingegangen 14. April 1930.)

BESPRECHUNGEN.

W. Peddie, Molecular magnetism. VIII u. 138 S. mit 38 Fig. London 1929. Edward Arnold & Co. Preis 10.6 sh.

Während es für fast alle Spezialgebiete geeignete kleine Lehrbücher gibt, bestehen für das Gebiet des Magnetismus bisher nur kleinere (aus der voratomistischen Zeit des Magnetismus stammende) Lehrbücher z. B. die ausgezeichnete Einführung von R. Gans. In den letzten Jahren sind dazugekommen das kleine, aber sehr gute Buch von P. Weiss und R. Forrer „Le Magnétisme" und Stoners „Magnetism and atomic structure". Ersteres gibt die beste Einführung in die experimentellen Ergebnisse, letzteres ist eine zusammenfassende Darstellung des ganzen Gebietes, jedoch mit überwiegender Betonung der rein atomistischen und besonders der quantentheoretischen Fragen. Es fehlte bisher an einem geeigneten Hilfsbuch zur Einführung in die theoretischen Grundlagen der modernen Fragen. Diese liegt nun in Peddies Buch vor, das in der Art der Darstellung etwa mit Schusters Optik vergleichbar ist.

Das Buch ist für einen ganz speziellen Leserkreis bestimmt und sehr geeignet: für ältere Studenten, welche die ersten Kenntnisse über magnetische Erscheinungen erlangt haben und — beyor sie Originalabhandlungen, wissenschaftliche Fragen studieren wollen — eine Einführung in die prinzipiellen, klassisch verankerten Fragen des Molekularmagnetismus brauchen. Hier war eine Auswahl aus dem sehr großen Gebiete notwendig und diese ist mit Geschick getroffen.

Kap. I enthält kurz die elementaren Phänomene vom Standpunkt der Molekularströme. (Abschnitt 10 „Diamagnetism and Paramagnetism" ist nicht gut und auch nicht richtig; auch zeigt das als Beispiel gebrauchte Cu gerade keine Supraleitfähigkeit.) In Kap. II wird die Webersche Theorie, über deren grundlegende Bedeutung Peddie ja auch schon in Originalarbeiten geschrieben hat, eingehend behandelt. Kap. III (molar effects of molecular magnetism) bringt vor allem den magnetischen Kreiseleffekt. Die rein atomistischen Probleme werden in Kap. IV (Paramagnetismus nach Langevin, Curies Gesetz) und Kap. V (Ewings und Weiss Theorie des Ferromagnetismus) dargestellt, in Kap. VI durch die Berechnung des inneren Feldes in einem homogenen kristallinen Medium ergänzt. Kap. VII und VIII liefert die Einführung in die Probleme der magnetischen Kristalle. Das kurze Schlußkapitel (The quantum and magneton theories) gibt nicht mehr als einen knappen Hinweis auf das Problem der Richtungsquantelung (Ableitung im Abschnitt 84 mit $h\nu$ stimmt nicht ganz).

Die Darstellung ist nicht schwierig, fast alle Rechnungen sind vollkommen durchgeführt, durch-

weg wird der Anschluß an die Experimente und ihre Ergebnisse gegeben; mancherlei Bemerkungen regen zum selbständigen Arbeiten an. So kann das Buch für den Anfänger warm empfohlen werden. Die zahlreichen Kurven sind gut und übersichtlich gezeichnet. Walther Gerlach, München.

Ostwald-Walden-Drucker, Handbuch der allgemeinen Chemie VI. Chemische Valenz- und Bindungslehre. Von Fritz Ephraim, Professor an der Universität Bern. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. VIII und 366 Seiten. Geh. RM 31.—, geb. RM 33.—.

Das vorliegende Werk des als Komplexchemiker und durch sein modernes Lehrbuch der anorganischen Chemie bekannten Verfassers ist als Teil eines Handbuches der anorganischen Chemie in erster Linie für den Chemiker bestimmt. Die klare flüssige Sprache macht die Lektüre sehr angenehm, besonders gelungen ist darin der erste, historisch gerichtete Teil. Man freut sich, daß so energisch daran erinnert wird, wie überaus schwierig es war, überhaupt nur die Grundbegriffe zu gewinnen, auf denen der Begriff der Valenzzahlen errichtet werden konnte. Die überaus instruktive Geschichte der bis etwa 1860 geleisteten Arbeit ist heute zu Unrecht fast vergessen. Man freut sich, sie hier knapp und eindringlich vorzufinden.

Die zweite Hälfte des Buches folgt mehr einer sachlichen Einteilung. Sie ist dem heutigen Stand der theoretischen Versuche gewidmet. Auch sie ist sehr wertvoll, beschränkt sich aber fast völlig auf das, was rein chemischen Hilfsmitteln zugänglich ist. Man findet in großem Umfange und klarer Darstellung, was von dieser Seite beigetragen werden kann. Unter anderem ist sie eine wahre Fundgrube für die vielen Ansätze zu statischen Modellen: der Verfasser berichtet in sehr gewissenhafter Weise auch über Versuche, denen er selbst geringere Wahrscheinlichkeit zuerkennt. Die große Toleranz in diesem Punkt wird durch eine stets lebendige Kritik ergänzt. In solch zusammenfassender Darstellung tritt freilich klar zutage, wie weit sich viele dieser Versuche von dem entfernen, was heute als gesichert gelten darf. Es fehlt hier — und damit kommen wir zu der wichtigsten kritischen Bemerkung, die wir gegen Ephraims Darstellung zu machen haben —, am Gegengewicht, es tritt nicht genügend zutage, wie eingehend heute die physikalischen Kenntnisse über das Atom sind, die man für die Behandlung der chemischen Bindung mit heranzuziehen hat. Es fehlt vor allem ganz an Darstellung und Gebrauch der Hilfsmittel aus Atom- und Molekülspektren. Um einiges Einzelne zu erwähnen, würde etwa eine Heranziehung der Tatsache, daß die aus ganz anderen Gesichtspunkten hervorgegangene Wellenmechanik die Isotropie abgeschlossener Schalen ohne weiteres darzustellen vermag, noch klarer gezeigt haben, daß der Verzicht auf Einzelwirkungen an der Ionenoberfläche nicht eine willkürliche Vereinfachung, sondern die Abstreifung einer festeingewurzelten aber unbegründeten Vorstellung gewesen ist. An Werners grundlegenden Vorstellungen, deren sachlicher Inhalt natürlich vorzüglich wiedergegeben ist, wird in einem wesentlichen Punkt eine Kritik geübt, die dem Referenten nicht berechtigt scheint. Werners Gedanke, Haupt- und Nebenvalenz seien in ihrem Wirken gleich, geht dem Verfasser zu weit, — er möchte nur eine partielle Analogie zugeben und den in den Komplex eingetretenen Einzelmolekülen noch einen gewissen Zusammenhalt „als Ganzes" lassen. Man würde eine derartige Bereicherung des Bildes gern annehmen, wenn sie durch neue Tatsachen aus der Komplexchemie oder eine neue einleuchtende Ordnung solcher Tatsachen gestützt würde. Allein die Diskussion des Versuchsmaterials bringt, wie dem Referenten scheint, mehr Zweifel an der Tragweite von Werners Isomeriebeobachtungen als Positives für die vorgeschlagenen verwickelteren Vorstellungen. Eine eingehendere Anwendung der neueren physikalischen Begriffsbildungen würde vielleicht auch in solcher rein chemisch erscheinenden Einzelfrage ihren Einfluß geübt und den Verf. vielleicht für Werners Ansicht günstiger gestimmt haben. Vor allem aber vermißt man, daß infolge dieses Verzichts jeder Hinweis auf die neuen scharfen Mittel fehlt, die Bandenspektren und optische Dissoziation uns zu Einzelaussagen über Atombindung liefern. Hier ist doch für die homöopolare Bindung zum ersten Male überhaupt ein fester Boden geschaffen.

Wenn wir Punkte, denen man nicht zustimmen kann, so offen erwähnt haben, so können wir mit um so größerer Bestimmtheit aussprechen, daß eine mit so großer Sachkenntnis entwickelte Darstellung als wertvolles Hilfsmittel gelten muß, in einen großen Teil der Gedanken einzuführen, die dem Valenzproblem gewidmet worden sind. Kossel.

G. Berndt, Grundlagen und Geräte technischer Längenmessungen. Mit einem Anhange von H. Schulz. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. XII u. 374 Seiten. Mit 581 Textabb. Gr.-8°. Berlin 1929. J. Springer. Geb. RM 43.50.

Wenn schon die erste, 1921 erschienene Auflage eine für den Ingenieur wie den Physiker äußerst wertvolle Arbeit war, so ist von der vorliegenden zweiten Auflage, die inhaltlich auf etwa das Dreifache angewachsen ist, zu sagen, daß hier ein Standardwerk geschaffen worden ist, dessen Lektüre jedem experimentell arbeitenden Physiker dringend empfohlen werden kann und das jedenfalls in keiner Bücherei eines physikalischen Instituts fehlen darf. Wenn vor Jahren der Physiker mit berechtigter Skepsis von technischen Messungen sprechen mochte, so liegt heute der Fall derart, daß der Physiker, der ja seinerseits mit immer technischer durchkonstruierten Apparaten zu arbeiten gewohnt ist, mit Vorteil Kenntnis nehmen kann von hervorragenden meßtechnischen Methoden und Anordnungen, die durch die Entwicklung des Maschinenbaus sich aus vorwiegend wirtschaftlichen Notwendigkeiten heraus (Austauschbau) zu bemerkenswerter Höhe entwickelt haben. — An dieser Entwicklung hat der Verfasser mit seinem 1924 an der T. H. in Dresden gegründeten „Institut für Meßtechnik und Grundlagen des Austauschbaus" selbst hervorragenden Anteil. Das Buch enthält viel Originalarbeit und ist bei allen Referaten der verschiedenen Meßmethoden und -geräte durchaus auf physikalisch fundierte Kritik eingestellt. Der Inhalt kann hier nur angedeutet werden: I. Entwicklung des Meßwesens. II. Strichmaße und ihre Messung. III. Endmaße und ihre Messung. IV. Technische Meßgeräte mit Maßanzeige. V. Feste Lehren (Meßgeräte ohne Maßanzeige). Anhang von H. Schulz (Physiologische Fehler und Zurückführung des Meters auf die Wellenlänge des Lichtes). — Um nur etwas herauszugreifen: die Endmaße, die heute in der In-

dustrie als letzte Fabriksnormalen benutzt werden, müssen auf wenige zehntausendstel Millimeter benutzbar sein. Dazu müssen sie bei der Herstellung auf mindestens hunderttausendstel Millimeter gemessen werden. Was das für die Fabrikation besagt, wird dem Fernerstehenden erst bei der Lektüre dieses Buches klar. Die Material- und Herstellungsprobleme sind äußerst interessant. Man lese z. B. den Abschnitt über die Entwicklung der Parallelendmaße, die man als angesprengten Satz horizontal, freitragend am einen Ende halten kann; man findet hier recht interessante Dinge über Bedingungen, denen die Oberflächen genügen müssen, über ihre Behandlung, über Natur dieser „Haftkräfte" usw. Großer Wert wird auf Behandlung interferentieller Meßmethoden, wie überhaupt optische Anordnungen gelegt. Man kann das Buch aufschlagen wo man will — überall findet man kritische Rechnungen, Betrachtungen über Ablese- und Meßgenauigkeiten, Gerätegenauigkeit, über das, was man vernünftiger Weise erwarten und verlangen kann — und über das, was man nicht verlangen soll. Verfasser bekämpft den „Genauigkeitsfimmel" und bemüht sich, sicher mit bestem Erfolge, um die Erziehung zur Kritik. Jeder Studierende der Physik wird mit größtem Gewinn den Berndt-Schulz lesen und mancher Physiker wird sich bei Anschaffung von Meßgeräten vor Enttäuschungen bewahren können, wenn er vorher dies Buch zu Rate zieht. Für die Konstruktion von physikalischen Anordnungen, bei denen die rein technische Seite wichtig ist, wie es ja bei sehr vielen optischen Aufbauten z. B. der Fall ist, kann man hier ungewöhnlich viel Anregungen finden. Auch für die Leiter mechanischer Werkstätten wissenschaftlicher Institute wird das Werk äußerst wertvoll sein. Es sei für diesen Zweck u. a. hingewiesen auf die S. 222 gezeigte Verwendung der Fühlhebel an Werkzeugmaschinen. Wenn auch nicht jede Werkstatt sich alle wünschenswerten Meßgeräte anschaffen kann, so ist es doch schon ein großer praktischer Gewinn, wenn die Kenntnis der Methoden vorhanden ist. Wenn zum Schluß für spätere Auflagen ein Wunsch geäußert werden darf, so wäre es der, die Literaturangaben laufend durchzunumerieren. Auch ein Sachregister wäre zweckmäßig. Dem Buche ist weite Verbreitung zu wünschen. H. Hörig.

W. Wien und F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Unter Mitarbeit von H. Lenz. Bd. 9, 1. — H. v. Wartenberg, Hohe und tiefe Temperaturen. — H. Lenz, Gasverflüssigung. — O. Knoblauch und H. Reiher, Wärmeleitung. — W. Wien und C. Müller, Wärmestrahlung. — Leipzig 1929. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Geh. RM 42.60, geb. RM 44.60.

Der Band behandelt die Erzeugung und Messung hoher und tiefer Temperaturen, sowie die Wärmeleitung und -Strahlung und zerfällt in die vier großen Abschnitte, die in der Überschrift genannt sind. Jeder dieser Abschnitte bringt das für den experimentellen und den technischen Physiker Wichtige in einfacher, bequem lesbarer, übersichtlicher und dabei genügend erschöpfender Weise. In dem umfangreichen Abschnitt (140 Seiten) über Gasverflüssigung findet man alles, was zum Verständnis der verschiedenen Prozesse notwendig ist, sowie die Beschreibung der vorhandenen Gasverflüssigungsanlagen in den bekannten Kältelaboratorien. Er besteht aus den drei Kapiteln: Thermodynamische Grundlagen der Gasverflüssigung, die Technik der Gasverflüssigung, die Trennung der Gase und die Anwendung der Gasverflüssigung in der Technik. Die Verfasser des 3. Abschnittes betonen in ihrer Vorbemerkung, daß sie „gemäß dem starken Anteil, den die technische Physik in den letzten Jahrzehnten an der Wärmeforschung genommen hat, absichtlich die technische Seite und die technischen Anwendungen in den Vordergrund gestellt haben". Es ist das sehr zu begrüßen und ich glaube, daß der von ihnen verfaßte umfangreiche Aufsatz (145 Seiten) nicht so selten gelesen und benutzt werden wird, wie sie es in ihrer Vorbemerkung befürchten. Jedenfalls verdient er es, und er wird dem Leser durch die gute Systematik, durch die gewandte Schreibweise und das umfangreiche verwendete Material sehr gute Dienste leisten. Im einzelnen zerfällt er in die vier Kapitel: Wärmeleitung, Wärmeübergang durch Mitführung, Wärmeübertragung durch Strahlung, einige praktische Anwendungen. Endlich der letzte Abschnitt, die Wärmestrahlung, zum größten Teil von dem Mitbegründer der modernen Theorie der Wärmestrahlung geschrieben, ist in die drei Unterabschnitte geteilt: Die Theorie der Wärmestrahlung, Methoden der Strahlungsmessungen, experimentelle Prüfung der Strahlungsgesetze und die Bestimmung der Konstanten. Er bringt in behaglicher Ausführlichkeit die Gesetze der Wärmestrahlung und ihre theoretische und experimentelle Begründung und ist eine wertvolle Darstellung der Entwicklung dieses Gebietes und der Untersuchungen auf diesem Gebiet. Bei der Bedeutung der Strahlungskonstanten für die moderne Physik scheint es berechtigt, daß die älteren, neueren und neuesten Arbeiten ihrer Bestimmung im einzelnen eingehend und kritisch besprochen worden sind, und ihnen allein 50 Seiten gewidmet wurden.

Der Band ist geschmückt mit dem bekannten ausgezeichneten Bild Wilhelm Wiens, dem es nicht vergönnt war, die Vollendung des Bandes, geschweige denn des ganzen von ihm mit herausgegebenen wertvollen Werkes zu erleben.

Valentiner, Clausthal.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Freiburg i. Br. Dr. Wolfgang Seith für physikalische Chemie, an der Universität Budapest Dr. E. Pascu für Organische Chemie.

Ernannt: Dr. G. Fischer, München, zum planmäßigen a. o. Professor für Chemie an der Universität Freiburg i. Br., der a. o. Professor an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Benno Gutenberg zum ord. Professor für Geophysik am Institute of Technology in Pasadera (Pa), der ord. Professor der chemischen Technologie an der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Ernst Terres in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Berlin.

Gestorben: Der Professor Dr. K. Ulsch, Freising, früher o. Professor der Chemie an der Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei in Weihenstephan.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.